

**EVALUACIÓN DEL PROCESO OZONO-FENTON PARA EL TRATAMIENTO
DE AGUAS RESIDUALES DE UNA INDUSTRIA TEXTIL**

SANTIAGO CORREA SÁNCHEZ

ASESOR: Profesor EDISON GILPAVAS

**DIRECTOR GRUPO DE INVESTIGACIÓN EN PROCESOS AMBIENTALES-
GIPAB**

LÍNEA DE INVESTIGACIÓN PROCESOS AVANZADOS DE OXIDACIÓN



UNIVERSIDAD EAFIT

ESCUELA DE INGENIERÍA

DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA DE PROCESOS

MEDELLÍN

2016

**EVALUACIÓN DEL PROCESO OZONO-FENTON PARA EL TRATAMIENTO
DE AGUAS RESIDUALES DE UNA INDUSTRIA TEXTIL**

SANTIAGO CORREA SÁNCHEZ



ASESOR: Profesor EDISON GILPAVAS

**DIRECTOR GRUPO DE INVESTIGACIÓN EN PROCESOS AMBIENTALES-
GIPAB**

LÍNEA DE INVESTIGACIÓN PROCESOS AVANZADOS DE OXIDACIÓN

**Trabajo de investigación presentado como requisito parcial para optar al
título de Ingeniero de Procesos**

UNIVERSIDAD EAFIT

ESCUELA DE INGENIERÍA

DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA DE PROCESOS

MEDELLÍN

2016

Nota de Aceptación

Presidente del jurado

Jurado

Jurado

Medellín, Enero de 2016

AGRADECIMIENTOS

Agradezco a mi asesor de proyecto de grado, profesor EDISON GILPAVAS, por brindarme la oportunidad de realizar esta investigación, por su guía para el desarrollo de ésta, el conocimiento transmitido durante la realización de la misma; y por incentivar el trabajo efectivo y con excelencia, teniendo constante interés por este trabajo y disposición para atender cualquier inquietud durante este tiempo.

Agradezco también a JOSÉ MEDINA, PAULA ARBELAEZ y CARLOS MARIO GOMEZ, investigadores del grupo GIPAB, quienes durante el desarrollo de este trabajo aportaron conocimiento y brindaron apoyo tanto moral como en la realización de los ensayos y el desarrollo del proyecto.

Agradezco además a mi familia, por su paciencia y su apoyo, económico y moral, durante el desarrollo de la carrera y del proyecto.

TABLA DE CONTENIDO

1. CONCEPTOS GENERALES	1
1.1. INTRODUCCIÓN.....	1
1.2. MARCO TEÓRICO	3
1.2.1. Desechos de la industria textil y sus efectos contaminantes.....	3
1.2.2. Procesos de oxidación avanzada.	4
1.2.3. Proceso de Coagulación-Floculación Química.....	6
1.2.4. Demanda Química de Oxígeno (DQO)	6
1.3. DISEÑO ESTADÍSTICO DE EXPERIMENTOS.....	7
1.4. ALGUNOS ANTECEDENTES.	8
1.5. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA	11
1.6. OBJETIVOS.	11
1.6.1. Objetivo general.	11
1.6.2. Objetivos específicos.....	11
1.7. ALCANCE.	12
1.8. CONCLUSIONES.....	12
1.9. BIBLIOGRAFÍA.....	13
2. MATERIALES Y MÉTODOS.....	16
2.1. MATERIALES Y EQUIPOS	16
2.1.1. Reactivos.....	16
2.1.2. Reactor.....	17
2.1.3. Métodos Analíticos.	17
2.1.4. Agua Residual.	18
2.2. MÉTODOS ESTADÍSTICOS.	18
2.2.1. Variable de respuesta.....	19
2.2.2. Diseño factorial fraccionado 2^{n-1}	19
2.2.3. Diseño de experimentos, metodología de superficie de respuesta acoplado al diseño Box-Behnken.....	20
2.2.4. Cinéticas de degradación.	22
2.3. MONTAJE E IMPLEMENTACIÓN DEL PROCESO O_3 /FENTON Y O_3 /FF....	22
2.4. PROCEDIMIENTO	23
2.5. CONCLUSIONES.....	23
2.6. BIBLIOGRAFÍA.....	24
3. ANÁLISIS Y RESULTADOS.	25
3.1. METODOLOGÍA DE OPTIMIZACIÓN.....	25
3.1.1. Diseño de cribado factorial fraccionado 2^{5-1}	25

3.1.2.	Diseño de optimización.....	28
3.2.	CINÉTICAS DE DEGRADACIÓN	37
3.2.1.	Cinética del proceso O ₃ /Fenton	38
3.2.2.	Cinética de degradación de los procesos Ozono, Fenton y O ₃ /Fenton. .	42
3.2.3.	Cinética de degradación del proceso de coagulación O ₃ /F	44
3.3.	CONCLUSIONES.....	46
3.4.	BIBLIOGRAFÍA.....	47
4.	DISEÑO CONCEPTUAL Y ANÁLISIS ECONÓMICO.	49
4.1.	Especificaciones de diseño del proceso (PDS).....	49
4.2.	Diagramas de proceso.....	51
4.2.1.	Diagrama de entradas y salidas.....	51
4.2.2.	Diagrama de bloques (BFD).	52
4.2.3.	Descripción del proceso.	53
4.2.4.	Diagrama de flujo de proceso (PFD).....	54
4.3.	ESPECIFICACIÓN DE EQUIPOS.	56
4.3.1.	Dimensionamiento del reactor a escala industrial.	57
4.4.	ANÁLISIS ECONÓMICO DEL PROYECTO.....	58
4.4.1.	Costos de montaje de la planta de tratamiento.	58
4.4.2.	Costos de operación de la planta de tratamiento.	58
4.4.3.	Ingresos totales del proyecto.	61
4.4.4.	Flujo de Caja.	62
4.5.	CONCLUSIONES.....	63
4.6.	BIBLIOGRAFÍA.....	64
5.	CONCLUSIONES GENERALES Y RECOMENDACIONES.....	65
5.1.	CONCLUSIONES.....	65
5.2.	RECOMENDACIONES.....	67

LISTA DE TABLAS

Tabla 2.1. Caracterización de la muestra	18
Tabla 2.2. Variables y niveles del diseño factorial fraccionado 2^{n-1}	20
Tabla 2.3. Diseño de experimentos 2^{n-1} para el proceso.....	20
Tabla 2.4. Variables y niveles del DBB.....	21
Tabla 2.5. Diseño de experimentos Box-Behnken.....	22
Tabla 3.1. Resultados experimentales del diseño Factorial Fraccionado.....	26
Tabla 3.2. Análisis ANOVA para el diseño factorial fraccionado	27
Tabla 3.3. Resultados experimentales del diseño Box-Behnken	29
Tabla 3.4. Análisis de varianza ANOVA	30
Tabla 4.1. Características del efluente después del tratamiento.....	50
Tabla 4.2. Lista de especificación de equipos (planta de tratamiento Proceso O_3/F).....	56
Tabla 4.3. Costos de equipos de la planta de tratamiento	58
Tabla 4.4. Costo anual de reactivos (USD)	59
Tabla 4.5. Costos asociados al consumo energético de los equipos.	59
Tabla 4.6. Costos asociados al pago a los operarios.....	60
Tabla 4.7. Flujo de caja del proyecto en USD.....	62

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1. Montaje del proceso O ₃ /Fenton	17
Figura 3.1. Efectos estandarizados analizados para el diseño factorial fraccionado. A: Concentración de Fe ²⁺ , B: Concentración de H ₂ O ₂ , C: pH, D: O ₃ , E: UV.....	28
Figura 3.2. Diagrama de Pareto estandarizado para el %DDQO.....	31
Figura 3.3. Diagrama de Superficie de respuesta para el %DDQO	32
Figura 3.4. Efecto de la interacción O ₃ - pH sobre el %DDQO	33
Figura 3.5. Efecto de interacción Fe ²⁺ -pH sobre el %DDQO	34
Figura 3.6. Efecto de la concentración de Fe ²⁺ sobre el %DDQO.....	35
Figura 3.7. Efectos de la interacción Fe ²⁺ -O ₃ sobre el %DDQO	37
Figura 3.8. Barrido Espectral de la cinética del proceso O ₃ /Fenton bajo las condiciones óptimas (Fe ²⁺ = 1,8 mM, pH= 6,8, O ₃ = 870,9 mg/(L-h) y H ₂ O ₂ = 0,2 mL/L) 39	
Figura 3.9. Cinética de degradación de la DQO bajo las condiciones óptimas (1,8 mM de Fe ²⁺ , pH = 6,8, O ₃ = 870,9 mg/(L-h) y 0,2 mL/L de H ₂ O ₂): a) Proceso O ₃ - Fenton. b) Proceso O ₃ -Fenton con reinyección de reactivo Fenton a los 10 minutos de reacción (1,8 mM de Fe ²⁺ y 0,2 mL/L de H ₂ O ₂)......	40
Figura 3.10. Cinética de agotamiento de Fe ²⁺ y H ₂ O ₂ en el proceso O ₃ /F en condiciones óptimas de reacción (1,8 mM de Fe ²⁺ , pH = 6,8, O ₃ = 870,9 mg/(L-h) y 0,2 mL/L de H ₂ O ₂).	41
Figura 3.11. Cinéticas de reacción O ₃ /F (1,8 mM de Fe ²⁺ , pH = 6,8, O ₃ = 870,9 mg/(L-h) y 0,2 mL/L de H ₂ O ₂), Fenton (1,8 mM de Fe ²⁺ , pH = 3 y 0,2 mL/L de H ₂ O ₂) y O ₃ (pH = 6,8 y O ₃ = 870,9 mg/(L-h)).	43
Figura 3.12. Cinética de procesos de Coagulación O ₃ /F (FeCl ₃ = 180 mg/L, Fe ²⁺ = 1,8 mM, pH = 6,8 y O ₃ = 870,9 mg/L)	45
Figura 4.1. Diagrama de entradas y salidas del proceso O ₃ /F	52
Figura 4.2. Diagrama de bloques del proceso O ₃ /F a escala industrial.....	53
Figura 4.3. Diagrama de flujo de proceso O ₃ /F.....	55

RESUMEN

En este proyecto de grado se presenta el trabajo de investigación realizado para optimizar las condiciones de operación del sistema acoplado entre el proceso de ozonificación y el proceso Fenton para tratamiento de aguas residuales de una industria textil. Consta de cinco capítulos comenzando con los conceptos generales y algunos antecedentes relacionados con el tema; así mismo, se plantean los objetivos y alcance del estudio. En el segundo capítulo, se presentan los materiales y métodos utilizados en la investigación, así como el diseño de experimentos empleado. El tercer capítulo, muestra los resultados de los experimentos y el análisis de estos. En el cuarto capítulo, el diseño conceptual del proceso O_3 -foto-Fenton (OFF) a escala industrial con su respectivo análisis económico. Finalmente, en el capítulo 5 se presentan las conclusiones generales y recomendaciones a dicha investigación.

Los experimentos se realizaron en un reactor batch, con volumen entre 80 mL y 160 mL con burbujeo de O_3 de 100 mg/h. Se realizó un diseño de experimentos preliminar, factorial fraccionado, mediante el cual se determinó los parámetros a optimizar, que fueron: pH de la muestra, concentración de Fe (II) y el flujo de O_3 por unidad de volumen de muestra. Además, se determinaron condiciones óptimas operación para el proceso mediante la Metodología de Superficie de Respuesta (MSR), las cuales fueron: Concentración de Fe (II) 1,8 mM, Flujo de O_3 igual a 870,9 mg/(L_{sln}*h) y pH 6,8. La variable de respuesta escogida para el diseño de experimentos fue el porcentaje de degradación de DQO (%DDQO), que alcanzó un 65% de degradación en un tiempo de 5 minutos.

Palabras clave: Agua residual Textil, Procesos Fenton, Procesos avanzados de oxidación, Ozono, Optimización.

1. CONCEPTOS GENERALES

RESÚMEN

En este capítulo se presentan los conceptos generales sobre la problemática de los vertimientos a las fuentes de agua por parte de la industria textil. También, conceptos teóricos sobre los Procesos Avanzados de Oxidación (PAO's) en los cuales está basada esta investigación: El proceso Fenton, foto-Fenton y el proceso de ozonificación. Por otra parte, se presentan las generalidades del diseño de experimentos, herramienta empleada para la planeación y análisis de los ensayos experimentales. Adicionalmente, se presentan algunos antecedentes a este trabajo, los cuales fueron empleados como punto de partida para la planeación de esta investigación. Finalmente, se presentan los objetivos y alcance de este proyecto. De la revisión bibliográfica se concluye que existe una necesidad de implementar nuevas alternativas para el tratamiento de las aguas residuales de la industria textil, y que los PAO's, entre los cuales se encuentra el proceso O₃-Fenton (O₃/F), son una alternativa emergente y prometedora para ello; por otra parte, se identificaron algunas variables generalmente evaluadas, como son: la concentración de Fe (II), la concentración de H₂O₂, el pH y el flujo de O₃ por unidad de volumen; así mismo, se identificó la MSR como una herramienta fundamental para tipo de investigaciones.

1.1. INTRODUCCIÓN.

La industria textil tiene un alto consumo de agua y sus efluentes tienen un intenso color y contenido orgánico debidos a la presencia de diferentes tipos de colorantes y productos auxiliares utilizados en sus procesos; por lo que son uno de los mayores contribuyentes a la contaminación de agua (Verma *et al.*, 2012; Ghanbari & Moradi, 2015).

En la actualidad el agua residual de dicha industria es una problemática ambiental debido a su intenso color y contenido orgánico; estos se deben a la presencia de colorantes, que contienen complejos de cobre de tipo azo; y productos auxiliares como ácidos orgánicos, agentes fijadores y diluyentes; además, se ha reportado que la pérdida de colorantes en los efluentes puede

estar entre el 2% al 50% según el tipo de colorante (Punzi *et al.*, 2012). El color es un problema importante en la disposición de agua coloreada debido a aspectos estéticos y a la presencia de algunas sustancias tóxicas y recalcitrantes (Soares *et al.*, 2015); por lo tanto, es necesario encontrar un método eficiente de tratamiento para la remoción de color y compuestos orgánicos nocivos para el ecosistema; el vertimiento de dichas sustancias es regulado en Colombia mediante la resolución 0631 de 2015 del ministerio de medio ambiente, que presenta los rangos admisibles de diferentes sustancias en los vertimientos, la tabla 1.1 presenta los rangos permisibles para algunos componentes en vertimientos de la industria textil, según la normativa.

Tabla 1.1. Rangos permisibles para parámetros de contaminación en efluentes de la industria textil

Parámetro	Rango
pH	6-9
DQO (mg/L)	0-400
DBO5 (mg/L)	0-200
SST (mg/L)	0-50
Grasas y aceites (mg/L)	0 - 20
Fenoles (mg/L)	0,2

Actualmente, los procesos más utilizados para el tratamiento de aguas residuales textiles son la coagulación y sedimentación, sin embargo, estos procesos no logran remover la mayor parte de compuestos orgánicos, y no cambian significativamente la DQO debido a que dichos compuestos tienen una alta resistencia a la acción de agentes químicos (GilPavas *et al.*, 2012). Adicionalmente, generan lodos que constituyen un problema que requiere de tratamiento adicional. Sin embargo, se ha investigado la coagulación como proceso acoplado a los PAO's; y por otra parte, el uso de agentes oxidantes como el reactivo Fenton para la procesos de coagulación pre-oxidación (Kang *et al.*, 2002; Meriç *et al.*, 2005).

Debido a lo anterior, y a la creciente preocupación ambiental por la contaminación de fuentes hídricas, han surgido diferentes alternativas para el tratamiento de dichos efluentes; entre ellas los PAO's (Oller *et al.*, 2011, GilPavas *et al.*, 2014). Con estos procesos se busca disminuir de manera significativa la carga orgánica (DQO) y el color de los efluentes.

1.2. MARCO TEÓRICO

1.2.1. Desechos de la industria textil y sus efectos contaminantes.

La industria textil tiene un alto consumo de agua y sus efluentes tienen un intenso color y contenido orgánico debidos a la presencia de diferentes tipos de colorantes y productos auxiliares utilizados en sus procesos; por lo que son uno de los mayores contribuyentes a la contaminación de agua (Ghanbari & Moradi, 2015; Verma *et al.*, 2012). A continuación se presentan algunas de estas etapas y sus principales características contaminantes (Babu *et al.*, 2007):

- **Desgomado:** Su objetivo es remover algunas sustancias cuya presencia dificulta los procesos como la tinción, estampado y acabado. Generalmente, aproximadamente 50% de la polución de agua es debida a esta etapa, que genera una alta DBO₅, la cual se debe a la presencia de sustancias orgánicas biodegradables como el almidón, que son removidas de la tela en este proceso.
- **Mercerización:** Se realiza para dar brillo, fuerza y mejorar la absorción de colorantes; esencialmente se trata el material con una solución de NaOH, aproximadamente 18-24% de concentración, y posteriormente la solución se lava después de 1 a 3 minutos de exposición. El agua resultante tiene un alto contenido de NaOH que requiere ser tratado (Babu *et al.*, 2007).
- **Blanqueo:** Usualmente en este proceso se usan sustancias como NaClO u otros agentes blanqueadores; por lo que se forman como subproducto agentes clorados altamente tóxicos (Babu *et al.*, 2007).
- **Teñido:** Es el tratamiento de la fibra o tela con pigmentos para darle color; el color surge de los grupos cromóforos y auxócromos en el tinte, lo que también ocasiona polución. El agua es usada como medio para transferir el color, adicionalmente, se usan ácidos, sales, complejos metálicos, dispersantes y otros aceleradores y auxiliares de teñido; estas sustancias, en su mayoría orgánicas no son reciclables por lo que contribuyen a una alta DQO y DBO₅ en el efluente. Se requieren entre 30 y 60 g de colorante y entre 70 y 150 L H₂O/kg de tela teñida (Babu *et al.*, 2007).

- **Acabado:** Este se hace para mejorar las propiedades en la tela; se utiliza una gran cantidad de agentes de acabado para diferentes propiedades como la suavidad, impermeabilidad, entre otros; que son desechados y contribuyen a la polución del efluente; los agentes de acabado son generalmente sustancias derivadas del formaldehído (Babu *et al.*, 2007).

1.2.2. Procesos de oxidación avanzada.

Debido a la necesidad de buscar alternativas para el tratamiento de los efluentes con contaminantes poco biodegradables de la industria, se han estudiado diferentes procesos para tratarlos; entre ellos se encuentran los PAO's (Oller *et al.*, 2011, GilPavas *et al.*, 2014); con los que se busca disminuir de manera significativa la DQO y el color de los efluentes que se caracterizan por un alto contenido de sustancias orgánicas; estos procesos han probado ser eficaces en la degradación de colorantes sintéticos, pesticidas, medicamentos y otros compuestos químicos orgánicos.

Los PAO's se definen como aquellos que degradan los compuestos orgánicos mediante la formación de agentes oxidantes como el radical hidroxilo ($\cdot\text{OH}$), además, son altamente reactivos y poco selectivos, su objetivo es oxidar la materia orgánica a CO_2 , agua y otros compuestos inorgánicos. Además, se caracterizan por la poca generación de lodos respecto a otros métodos, por tener un costo moderado (GilPavas *et al.*, 2012) y son ampliamente reconocidos como alternativas para el tratamiento de aguas con contaminantes recalcitrantes (Oller *et al.*, 2011), por lo que se convierten en un potencial para el tratamiento de los efluentes de la industria textil.

1.2.2.1. El proceso Fenton.

Es uno de los métodos más simples y menos costosos que permite el decrecimiento de la concentración de contaminantes orgánicos en aguas residuales. Es un sistema de oxidación catalítica homogénea que se produce en presencia de iones de Fe^{2+} y H_2O_2 , que ocasiona la oxidación no selectiva de compuestos orgánicos mediante la formación de radicales $\cdot\text{OH}$ que se forman por la descomposición en cadena del H_2O_2 en presencia de los iones Fe^{2+}

mediante el mecanismo que se presenta en las ecuaciones 1.1 a 1.4 (Kos *et al.*, 2010; Nidheesh *et al.*, 2013):



La efectividad del proceso Fenton es mejor a valores bajos de pH; así mismo, es importante controlar la dosis del reactivo Fenton y la relación $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ (Kos *et al.*, 2010).

1.2.2.2. Ozonificación (O_3) y proceso de tratamiento con $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$.

El tratamiento de aguas con O_3 ha recibido atención debido a su alto potencial oxidativo; el proceso consiste en la generación de O_3 a partir del aire y su posterior burbujeo a la muestra; este proceso no tiene impacto significativo sobre la DQO de las muestras, sin embargo, es muy efectivo para la degradación de color (Tizaoui *et al.*, 2007; Cortez *et al.*, 2011).

El proceso $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ también es utilizado en el tratamiento de aguas para generar radicales $^\cdot\text{OH}$, que mejoran la degradación de compuestos orgánicos (Yu *et al.*, 2006). Este proceso puede ser realizado mediante burbujeo de O_3 a la muestra en presencia de H_2O_2 y su efectividad mejora a niveles altos de pH; siguiendo la reacción que se presenta en la ecuación 1.5:



1.2.2.3. Proceso foto-Fenton.

El proceso foto-Fenton es una modificación del proceso de oxidación Fenton en la que se expone la reacción a radiación UV o visible para incrementar la degradación de compuestos orgánicos, debido a que dicha radiación permite la regeneración de los iones de Fe^{2+} para que estos participen continuamente en

la reacción mediante el mecanismo presentado en la ecuación 1.6 (Chacón *et al.*, 2006):



Cuando se realiza, hay una mayor disponibilidad de Fe^{2+} para la reacción, puesto que la radiación UV o VIS, cataliza su regeneración; esto implica un mayor consumo de H_2O_2 en el proceso, y por lo tanto es necesario incrementar su cantidad, o bien, realizar reinyección del mismo para evitar su agotamiento.

1.2.2.4. Proceso O_3 /Fenton y O_3 /foto-Fenton

Con el objetivo de favorecer el potencial oxidativo del O_3 , y la capacidad de degradación de materia orgánica aportada por el proceso Fenton, algunos autores han acoplado estos procesos para el tratamiento de aguas residuales (Meriç *et al.*, 2005; Abu Amr & Aziz, 2012; Zeng *et al.*, 2013). Se ha reportado que una de las ventajas principales de este método es el mejoramiento en el tiempo de reacción y un posible incremento en la degradación por el efecto sinérgico entre los dos procesos.

1.2.3. Proceso de Coagulación-Floculación Química.

La coagulación química consiste en la adición de un agente coagulante, usualmente una sal metálica, que se dispersa en el agua con una carga positiva, neutralizando así el campo eléctrico de las partículas que se encuentran suspendidas debido a la uniformidad de cargas eléctricas. Como consecuencia de este fenómeno, las partículas en suspensión se agrupan en complejos en torno al metal; estos complejos se convierten entonces en floculos que incrementan su tamaño considerablemente hasta alcanzar un tamaño en el que se depositan en el fondo del tanque por coagulación (Roberts, 2007).

Algunos de los coagulantes usados comúnmente en el tratamiento de aguas residuales son el cloruro de hierro (FeCl_3), sulfato férrico [$\text{Fe}(\text{SO}_4)_3$], sulfato de aluminio [$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$], entre otros; estos agentes coagulantes forman hidróxidos precipitados que coagulan los sólidos suspendidos.

1.2.4. Demanda Química de Oxígeno (DQO)

La demanda química de oxígeno (DQO) se define como la cantidad específica de un agente oxidante que reacciona con una muestra bajo condiciones controladas. La cantidad de oxidante consumida se expresa en términos de su oxígeno equivalente; el método estándar para su medición es el de reflujo cerrado, con medición colorimétrica 5220D (Standard Methods, 2005). La DQO es una de las variables más significativas para la medición de contaminantes orgánicos presentes en el agua.

1.3. DISEÑO ESTADÍSTICO DE EXPERIMENTOS.

El diseño estadístico de experimentos es una herramienta que, mediante la estadística, permite la programación de los ensayos experimentales, de tal manera que se inducen cambios deliberados en las variables de entrada, para identificar su influencia en una variable de respuesta. Con el diseño de experimentos se puede llegar a conclusiones como: Que variables tienen mayor influencia en la respuesta, cual es el mejor valor de las variables para maximizar la variable de respuesta, disminuir la variabilidad, entre otros (Montgomery, 2001).

Este trabajo emplea como diseño de experimentos una metodología de superficie de respuesta (MSR); que utiliza técnicas estadísticas para modelar procesos en los que la respuesta es influida por diversas variables, con el objetivo de determinar las condiciones óptimas de operación. En este sentido, el diseño Box-Behnken (DBB) es una alternativa para ajustar superficies de respuesta mediante la combinación de diseños factoriales 2^k con diseños de bloques incompletos; el resultado es un diseño rotatable más eficiente en términos del número de ensayos requeridos respecto a otras MSR (Montgomery, 2001); dicho diseño se emplea para la evaluación de 3 variables en 3 niveles con 3 puntos centrales; estas variables se seleccionan mediante la aplicación de un diseño de cribado factorial fraccionado.

El diseño factorial fraccionado (DFF) en dos niveles se utiliza para determinar cuáles de los factores tienen los efectos más importantes cuando se tienen alrededor de 6 variables y se considera que algunas interacciones de orden superior pueden ser despreciables (Montgomery, 2001). La variable de

respuesta a emplear para estos diseños de experimentos es el porcentaje degradación de la DQO (%DDQO).

1.4. ALGUNOS ANTECEDENTES.

Durante los últimos años, la contaminación del agua se ha convertido en una preocupación ambiental debido a la importancia de la misma para la vida del ser humano. La industria textil contribuye significativamente a dicha contaminación, debido al uso de gran cantidad de compuestos químicos durante su proceso productivo, incluyendo colorantes, surfactantes, solventes, grasas, detergentes, ceras, y sales; que generan una alta carga contaminante con color y carga orgánica no biodegradable (Ghanbari & Moradi, 2015; Soares *et al.*, 2015); estas aguas son además de difícil tratamiento mediante el uso de métodos fisicoquímicos y biológicos clásicos (Kos *et al.*, 2010); convencionalmente, se utilizan métodos basados en la combinación de coagulación química con procesos biológicos para su tratamiento; sin embargo, algunos compuestos orgánicos como los surfactantes y colorantes no se precipitan de manera efectiva por dichos tratamientos y el tratamiento biológico no es viable debido que presentan una baja relación DBO₅/DQO.

Es por esto que los PAO's se han investigado como una alternativa al tratamiento de dichas aguas (Kos *et al.*, 2010; Nidheesh *et al.*, 2013), los PAO's por si mismos han resultado insatisfactorios en el tratamiento de aguas con compuestos recalcitrantes como las de la industria textil, por lo tanto, las investigaciones se han enfocado en métodos combinados como el electro-Fenton, electro-foto-Fenton, sono-Fenton, coagulación-Fenton, entre otros; que han demostrado ser efectivos en el tratamiento de dichas aguas (Oller *et al.*, 2011; Abu Amr & Aziz, 2012; Punzi *et al.*, 2012; Basturk & Karatas, 2014; Blanco *et al.*, 2014; GilPavas *et al.*, 2014; Ghanbari & Moradi, 2015) y en otros tipos de aguas como los efluentes de rellenos sanitarios (Abu Amr & Aziz, 2012); el O₃ también ha recibido atención en el tratamiento de dichos efluentes debido a su alto potencial oxidativo (Tizaoui *et al.*, 2007; Cortez *et al.*, 2011); así mismo Abu Amr & Aziz (2012) evaluaron el proceso Fenton acoplado a ozonificación en dichas aguas obteniendo una mejoría en la eficiencia respecto al proceso Fenton, con una remoción de 65% de DQO y 98% del color, en condiciones óptimas de

pH =7, Fe^{2+} = 50 mM, y H_2O_2 = 50 mM; estas concentraciones son considerablemente altas respecto a las obtenidas por los demás autores revisados; quienes han reportado que la dosis óptima del reactivo Fenton se encuentra en rangos bajos, concentraciones de Fe^{2+} entre 0,2 y 1 mM; y de H_2O_2 entre 0,3 y 35 mM (Kang *et al.*, 2002; Meriç *et al.*, 2005; Cortez *et al.*, 2011; GilPavas *et al.*, 2012; Zeng *et al.*, 2013, GilPavas *et al.*, 2015).

Diversos autores han estudiado métodos acoplados con O_3 para el tratamiento de diversas aguas residuales (Meriç *et al.*, 2005; Yu *et al.*, 2006; Tizaoui *et al.*, 2007; Abu Amr & Aziz, 2012; Rivas *et al.*, 2012; Zeng *et al.*, 2013). Zeng *et al.*, (2013) evaluaron la degradación de fenol mediante el proceso O_3 -Fenton, obteniendo una degradación de 98.3% con un pH inicial entre 5 y 6.8. Por otra parte, (Meriç *et al.*, 2005) evaluaron comparativamente los procesos de coagulación, O_3 y Fenton para el tratamiento de aguas residuales del proceso de acabado de la industria textil; los parámetros evaluados fueron el pH, la relación $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$, el flujo de O_3 por unidad de volumen; y obtuvieron degradaciones de 33% con O_3 a un flujo de 1.4 g/(L-h) y pH de 10; y 59% con el proceso Fenton a un pH 3.5 y 300 mg/L de FeSO_4 como fuente de Fe^{2+} .

Se ha evaluado además, el efecto de diferentes variables que influyen en el desempeño de los PAO's, por ejemplo, en el proceso Fenton se ha evaluado el efecto de variables como el pH, la concentración de H_2O_2 y Fe^{2+} (Kos *et al.*, 2010; Basturk & Karatas, 2014) y en el caso del foto-Fenton también la longitud de onda de la UV (GilPavas *et al.*, 2012; Soares *et al.*, 2015). Las condiciones óptimas reportadas para dichos procesos varían entre 2,8 y 3,5; el efecto del pH en el proceso Fenton y foto-Fenton es entonces positivo a valores bajos de pH, y además disminuye la generación de lodos residuales en el proceso (Soares *et al.*, 2015); por otra parte, la ozonificación es más eficiente a valores altos de pH y además se ha reportado que el efecto del O_3 contribuye a la disminución de color, incrementa la degradación de DQO e inhibe la generación de lodos residuales (Abu Amr & Aziz, 2012). Se ha registrado que la concentración de Fe^{2+} y el pH son las variables con mayor efecto sobre la degradación de la DQO.

Kos *et al.*, (2010) evaluaron el comportamiento de la concentración de Fe^{2+} , H_2O_2 y pH en el proceso Fenton para el tratamiento de aguas residuales textiles;

reportan que alrededor de 58 mM de H_2O_2 , 3.6 mM de Fe^{2+} y un pH de 3.5 se obtiene la máxima remoción de DQO; así mismo, Basturk & Karatas (2014) encontraron variables óptimas para este proceso a un pH de 3, 30 mg/L de Fe^{2+} , y 50 mg/L de H_2O_2 . Por otra parte, Blanco *et al.*, (2014) realizaron un estudio sobre el proceso foto-Fenton en aguas residuales textiles; las mejores condiciones reportadas para este proceso fueron pH =2.7, Fe^{2+} =216 mg/L, y H_2O_2 = 4950 mg/L, obteniendo una degradación de 79% DQO. Por otro lado, GilPavas *et al.*, (2012) evaluaron la degradación del colorante PY12 en aguas residuales, quienes mediante la MSR obtuvieron una degradación de la DQO del 92%, y fue obtenida a una concentración de Fe^{2+} =0,5 mM y H_2O_2 = 21,6 mM y una radiación UV de 310 nm; así mismo, Soares *et al.*, (2015) realizaron cinéticas de degradación de aguas residuales de la industria textil, alcanzando un valor de mineralización del 73% a un pH de 2.8, el cual presentan como ideal porque lleva a la remoción de compuestos orgánicos sin generar lodos en el proceso.

De acuerdo con la información encontrada, el proceso Fenton es óptimo en un pH cercano a 2,8, y dosis de Fe^{2+} hasta a 1 mM de concentración, condiciones en las cuales ha probado ser efectivo para el tratamiento de aguas residuales de la industria textil. Por otra parte, el proceso O_3 es óptimo en condiciones básicas; y ha sido reportado como un método efectivo para la remoción de color pero poco efectivo en la degradación de materia orgánica; sin embargo se ha reportado la existencia de un efecto sinérgico del O_3 con el proceso Fenton (Abu Amr & Aziz, 2012; Li *et al.*, 2015).

Las variables generalmente evaluadas por los autores son: la concentración de Fe^{2+} , el pH, la concentración de H_2O_2 y el flujo de ozono; además, el pH óptimo de 7 y la relación $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ de 1:1 reportados por Abu Amr & Aziz (2012) servirán como punto de referencia para el desarrollo de este trabajo; así mismo, se encontraron condiciones para la dosificación del Fe^{2+} y H_2O_2 ; además, los resultados obtenidos por estos autores sobre aguas residuales de relleno sanitario sugieren que podría existir una mejoría significativa del método $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ respecto a los métodos individuales en el tratamiento de una muestra de aguas residuales de la industria textil.

1.5. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

Los procesos convencionales de tratamiento de agua, como la coagulación floculación, son poco efectivos en el tratamiento de aguas con contenido orgánico (Verma *et al.*, 2012); es por esto que los PAO's han sido investigados como alternativas para mejorar la efectividad de los tratamientos de aguas con dichos compuestos, especialmente cuando se trata de compuestos recalcitrantes. Sin embargo, para el tratamiento de algunos efluentes, los PAO's como el Fenton y el O₃ han resultado insatisfactorios cuando son implementados de manera independiente; y otros como los electroquímicos, en la actualidad son de difícil implementación, debido a sus altos costos. En consecuencia se ha investigado extensivamente en métodos acoplados como el sono-Fenton, electro-Fenton y electro-foto-Fenton (Yu *et al.*, 2006; Abu Amr & Aziz, 2012; GilPavas *et al.*, 2012, 2014, 2015; Zeng *et al.*, 2013; Soares *et al.*, 2014; Brillas & Martinez-Huitle, 2015; Ghanbari & Moradi, 2015).

A pesar de su efectividad en la descontaminación de efluentes textiles, los altos costos de los procesos acoplados se convierten en un impedimento para su implementación en la industria. Consecuentemente, este trabajo busca evaluar la efectividad del proceso O₃/F como un PAO potencialmente efectivo y más económico que otros procesos acoplados, para su posible implementación como tratamiento de aguas residuales industriales.

1.6. OBJETIVOS.

1.6.1. Objetivo general.

Evaluar la viabilidad técnica y económica de los procesos O₃-Fenton y O₃-foto-Fenton como sistema de tratamiento de aguas residuales provenientes de una industria textil con el fin de obtener un efluente en condiciones aptas para su vertimiento.

1.6.2. Objetivos específicos.

- Optimizar las condiciones de operación del proceso O₃-Fenton utilizando la Metodología de Superficie de respuesta acoplado a un diseño de

experimentos Box-Behnken, con el fin de obtener un efluente en las mejores condiciones para su vertido.

- Evaluar la cinética de degradación en las condiciones óptimas del proceso, con el fin de determinar el comportamiento del porcentaje de degradación de DQO en el tiempo.
- Comparar los resultados obtenidos en la degradación, al emplear diferentes tecnologías, mediante la evaluación de la eficiencia del proceso, determinada por la reducción de la DQO, COT y la decoloración, con el fin de definir cuál de estos procesos es más adecuado.
- Diseñar conceptualmente el sistema de tratamiento seleccionado teniendo en cuenta las variables óptimas obtenidas para definir el esquema de desarrollo del proceso y los costos del mismo.

1.7. ALCANCE.

Este proyecto tiene como objetivo la evaluación y optimización de las condiciones de operación del proceso O_3 -Fenton, con el fin de maximizar su eficiencia. Para lograr esto, se caracterizó la muestra; y se realizó un diseño de experimentos de optimización, con el porcentaje de degradación de la Demanda Química de Oxígeno (%DDQO) como indicador de efectividad del proceso para degradar contaminantes. Consecuentemente, este proyecto incluye como resultado la superficie de respuesta generada a partir del diseño de experimentos; las condiciones óptimas de operación encontradas, y la evaluación de dichas condiciones por medio de un estudio cinético de degradación.

El entregable final del proyecto, contiene los resultados obtenidos, incluyendo los detalles de los experimentos, condiciones de operación del reactor, especificaciones y costos de una posible instalación a escala industrial, el PFD del proceso, así como también un análisis económico donde se detallan los costos de instalación de este sistema.

1.8. CONCLUSIONES.

Según lo presentado en este capítulo las aguas de la industria textil representan una problemática ambiental que necesita ser abordada desde la ingeniería,

debido a que son de difícil tratamiento al contener compuestos recalcitrantes. Los PAO's tienen un alto potencial como posibles tratamientos de estos efluentes, presentando varios beneficios respecto a los procesos convencionales; entre estos procesos se encuentra el proceso O₃-Fenton, que ha cobrado interés debido al alto potencial oxidativo del O₃ y del reactivo Fenton.

Según la revisión bibliográfica, la metodología de superficie de respuesta no es generalmente utilizada para la identificación de condiciones óptimas en este tipo de procesos; sin embargo, fue escogido porque permite evaluar la condición óptima en varias variables disminuyendo la cantidad de ensayos y generando economía para esta investigación.

1.9. BIBLIOGRAFÍA.

Abu Amr, S. S., & Aziz, H. A. (2012). New treatment of stabilized leachate by ozone/Fenton in the advanced oxidation process. *Waste Management*, 32(9), 1693–1698.

Babu, B. R., Parande, a K., Raghu, S., & Kumar, T. P. (2007). Cotton Textile Processing: Waste Generation and Effluent Treatment. *The Journal of Cotton Science*, 153, 141–153.

Basturk, E., & Karatas, M. (2014). Advanced oxidation of Reactive Blue 181 solution: A comparison between Fenton and Sono-Fenton Process. *Ultrasonics Sonochemistry*, 21(5), 1881–1885.

Blanco, J., Torrades, F., Morón, M., Brouta-Agnés, M., & García-Montaña, J. (2014). Photo-Fenton and sequencing batch reactor coupled to photo-Fenton processes for textile wastewater reclamation: Feasibility of reuse in dyeing processes. *Chemical Engineering Journal*, 240, 469–475.

Chacón, J. M., Leal, M. T., Sánchez, M., & Bandala, E. R. (2006). Solar photocatalytic degradation of azo-dyes by photo-Fenton process. *Dyes and Pigments*, 69, 144–150.

Cortez, S., Teixeira, P., Oliveira, R., & Mota, M. (2011). Evaluation of Fenton and ozone-based advanced oxidation processes as mature landfill leachate pre-treatments. *Journal of Environmental Management*, 92(3), 749–755.

Ghanbari, F., & Moradi, M. (2015). A comparative study of electrocoagulation, electrochemical Fenton, electro-Fenton and peroxi-coagulation for decolorization of real textile wastewater: Electrical energy consumption and biodegradability improvement. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 3(1), 499–506.

- GilPavas, E., Dobrosz-Gómez, I., & Gómez-García, M. Á. (2012). Decolorization and mineralization of Diarylide Yellow 12 (PY12) by photo-Fenton process: The Response Surface Methodology as the optimization tool. *Water Science and Technology*, 65, 1795–1800.
- GilPavas, E., Medina, J., Dobrosz-Gómez, I., & Gómez-García, M. A. (2014). Statistical optimization of industrial textile wastewater treatment by electrochemical methods. *Journal of Applied Electrochemistry*, 44, 1421–1430.
- GilPavas Edison, Gómez Carlos, Gómez-García Miguel Ángel, Dobrosz-Gómez Izabela. (2015). Decolorization and mineralization of Yellow 5 (E102) by UV/Fe²⁺/H₂O₂ process. Optimization of the operational conditions by Response Surface Methodology. *Comptes Rendus Chimie*, 18, (10), 1152–1160.
- Kang, S. F., Liao, C. H., & Chen, M. C. (2002). Pre-oxidation and coagulation of textile wastewater by the Fenton process. *Chemosphere*, 46(6), 923–928.
- Kos, L., Michalska, K., & Perkowski, J. (2010). Textile wastewater treatment by the fenton method. *Fibres and Textiles in Eastern Europe*, 81(4), 105–109.
- Li, M., Zeng, Z., Li, Y., Arowo, M., Chen, J., Meng, H., & Shao, L. (2015). Treatment of amoxicillin by O₃/Fenton process in a rotating packed bed. *Journal of Environmental Management*, 150, 404–411.
- Meriç, S., Selçuk, H., & Belgiorno, V. (2005). Acute toxicity removal in textile finishing wastewater by Fenton's oxidation, ozone and coagulation-flocculation processes. *Water Research*, 39, 1147–1153.
- Montgomery, D. C. (2001). *Design and Analysis of Experiments*. Mexico: Grupo Editorial Iberoamérica.
- Nidheesh, P. V., Gandhimathi, R., & Ramesh, S. T. (2013). Degradation of dyes from aqueous solution by Fenton processes: A review. *Environmental Science and Pollution Research*, 20, 2099–2132.
- Oller, I., Malato, S., & Sánchez-Pérez, J. a. (2011). Combination of Advanced Oxidation Processes and biological treatments for wastewater decontamination-A review. *Science of the Total Environment*, 409(20), 4141–4166.
- Punzi, M., Mattiasson, B., & Jonstrup, M. (2012). Treatment of synthetic textile wastewater by homogeneous and heterogeneous photo-Fenton oxidation. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 248, 30–35.
- Rivas, F. J., Beltrán, F. J., & Encinas, A. (2012). Removal of emergent contaminants: Integration of ozone and photocatalysis. *Journal of Environmental Management*, 100, 10–15.

- Roberts, A. (2007). *Water Quality Control Handbook* (2nd ed.). Chicago: McGraw-Hill.
- Soares, P. A., Batalha, M., Souza, S. M. A. G. U., Boaventura, R. A. R., & Vilar, V. J. P. (2015). Enhancement of a solar photo-Fenton reaction with ferric-organic ligands for the treatment of acrylic-textile dyeing wastewater. *Journal of Environmental Management*, 152, 120–31.
- Standard Methods. (2005). *Standard methods for the examination of water and wastewater*. (A. D. Eaton, L. S. Clescen, E. W. Rice, & A. E. Greenberg, Eds.) (21st ed.). United States of America: American Public Health Association.
- Tizaoui, C., Bouselmi, L., Mansouri, L., & Ghrabi, A. (2007). Landfill leachate treatment with ozone and ozone/hydrogen peroxide systems. *Journal of Hazardous Materials*, 140, 316–324.
- Verma, A. K., Dash, R. R., & Bhunia, P. (2012). A review on chemical coagulation/flocculation technologies for removal of colour from textile wastewaters. *Journal of Environmental Management*, 93(1), 154–168.
- Yu, Y. H., Ma, J., & Hou, Y. J. (2006). Degradation of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid in water by ozonehydrogen peroxide process. *Journal of Environmental Sciences (China)*, 18(6), 1043–1049.
- Zeng, Z., Zou, H., Li, X., Arowo, M., Sun, B., Chen, J., ... Shao, L. (2013). Degradation of phenol by ozone in the presence of Fenton reagent in a rotating packed bed. *Chemical Engineering Journal*, 229, 404–41

2. MATERIALES Y MÉTODOS.

RESÚMEN

Este capítulo presenta la metodología aplicada para el montaje y realización de los experimentos; también se detallan las características de los equipos, materiales y reactivos utilizados en los mismos. Se incluye también el detalle de los diseños estadísticos de experimentos usados para identificar los factores más significativos del proceso, generar la superficie de respuesta y optimizar las variables de proceso que fueron consideradas importantes.

2.1. MATERIALES Y EQUIPOS

A continuación se presenta el detalle de los reactivos, reactor, equipos y técnicas analíticas que fueron empleados para efectuar la investigación.

2.1.1. Reactivos.

Se empleó reactivo Fenton ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$) para el tratamiento del agua residual, para la preparación de este reactivo se usó H_2O_2 al 30% (CARLO ERBA) y $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, grado analítico (CARLO ERBA). Durante los experimentos el pH fue ajustado a valores 3, 6 y 9, para esto se utilizaron soluciones de H_2SO_4 (EMSURE®) y NaOH (Protokimica S.A.S.) concentración 3M. Para la ozonificación se empleó ozono que fue generado a partir de aire puro mediante un generador de O_3 para purificación de agua con un flujo único de $100 \text{ mgO}_3/\text{h}$ (BioProtección Ambiental S.L). Para inactivar el H_2O_2 remanente después del proceso de tratamiento, debido a que interfiere con la medición de la DQO; se adicionó MnO_2 al 60% (Panreac).

La medición de la DQO se realizó mediante el kit para el método estándar de reflujo cerrado (Kit test 0-26, DQO 160, Macherey-Nagel), y el COT mediante el kit para el método de oxidación húmeda (Kit test 0-94, COT 60, Macherey-Nagel). Para el seguimiento de la concentración de H_2O_2 durante la reacción, se empleó el test de H_2O_2 (MQuant™; con rango 0,5-25 mg/L de H_2O_2) y para la concentración de O_3 , se usó el test O_3/Cl_2 (método 0173, Test 0-17, Macherey-Nagel).

2.1.2. Reactor.

Las reacciones fueron efectuadas en reactores con capacidad de 200 mL y agitación a 300 rpm; El O_3 se suministró constantemente mediante burbujeo durante el tiempo de reacción, con un difusor que fue sumergido completamente en la muestra; la figura 2.1 presenta el esquema del reactor utilizado en los experimentos.

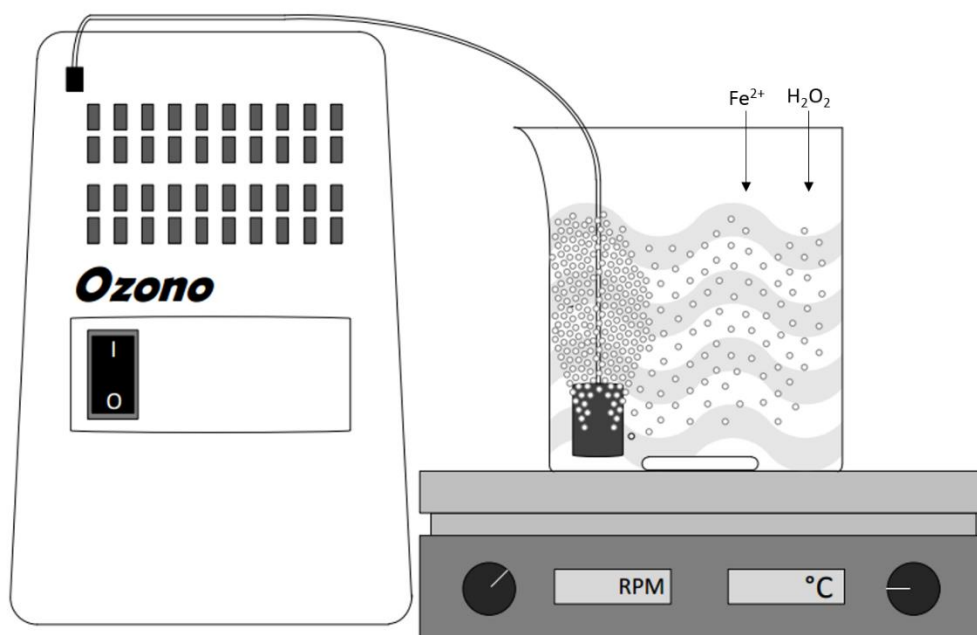


Figura 2.1. Montaje del proceso O_3 /Fenton

Para los experimentos de O_3 /FF se expuso el reactor a radiación UV mediante lámparas UV Black Light (UV-BL, Phillips); longitud de onda de 365 nm, 4 W de potencia, 14,5 mm de diámetro; flujo radiante 5 W/m², medido mediante el fotoradiómetro (HD 2102, DeltaOHM).

2.1.3. Métodos Analíticos.

El seguimiento de la degradación de materia orgánica se hizo mediante la medición de la DQO, la cual fue medida mediante el método estándar de reflujo cerrado, (método 5220D, Kit test 0-26, DQO 160, Macherey-Nagel), para lo cual fue necesario inactivar previamente el H₂O₂ mediante la adición de MnO₂ en exceso, esto con el fin de evitar que la presencia de H₂O₂ interfiriera en la medición de la DQO. El COT fue medido usando el método estándar de oxidación húmeda con medición colorimétrica (método 5310D, Kit test 0-94, COT

60, Macherey-Nagel). Para el calentamiento requerido en estos procedimientos se usó un Termoreactor Spectrocuant TR 420 Merck y el equipo Nanocolor 500D Macherey-Nagel

Por otra parte, se realizó la técnica de espectroscopia (espectro-fotómetro MACHEREY-NAGEL NanoColor UV-Vis) barrido espectral entre 200 y 700nm, y a una longitud de onda de 660 nm, con una celda de 1 cm de paso óptico para hacer seguimiento de la degradación de color y compuestos aromáticos. El pH fue medido mediante el equipo (pHmetro) Thermo Scientific orion star A111, y la conductividad, mediante el equipo multiparamétrico orion 5 star del mismo proveedor.

2.1.4. Agua Residual.

El agua residual utilizada en la investigación, se recolectó de un efluente resultante del proceso productivo de una industria del sector textil, que tiene una alta coloración azul, debida a la presencia del colorante índigo. La Tabla 2.1 presenta las condiciones iniciales de la muestra según la medición realizada en el laboratorio. La muestra fue refrigerada a 4 °C durante el desarrollo de los experimentos para su conservación.

Tabla 2.1.Caracterización de la muestra

Parámetro	Magnitud
Sólidos Totales (g/L)	2,28
pH	6,09
Conductividad (mS/cm)	3,49
Turbidez (NTU)	191
DQO (mg/L)	870
DBO ₅ (mg/L)	92
DBO ₅ /DQO	0,105
COT (mg/L)	184

2.2. MÉTODOS ESTADÍSTICOS.

A continuación se presenta el detalle de los diseños estadísticos de experimentos empleados en la investigación.

2.2.1. Variable de respuesta.

La variable de respuesta elegida para la realización de los diseños de experimentos fue el %DDQO; debido a que la DQO es la variable más representativa para evidenciar la carga orgánica contaminante de la muestra; adicionalmente, el porcentaje de degradación tiene en cuenta la condición inicial de la muestra, que de otro modo podría convertirse en una variable no controlable, debido a que se trata de una muestra real. El cálculo del porcentaje se realiza como se presenta en la ecuación 2.1.

$$\%DDQOt = \frac{DQO_{inicial} - DQOt}{DQO_{inicial}} * 100 \quad (2.1)$$

2.2.2. Diseño factorial fraccionado 2^{n-1} .

Debido a que existen diversos factores cuya evaluación resulta de interés para esta investigación, fue necesario utilizar una estrategia para reducir el número de variables mediante la identificación de las más significativas para el proceso. Para esto se usó un diseño experimental factorial fraccionado 2^{n-1} , que representa una fracción del diseño factorial completo y lleva a una gran economía y eficacia en términos del número de experimentos, permitiendo identificar las variables más significativas, así como algunos de los rangos de operación en la realización del diseño de optimización (Montgomery, 2001).

El análisis estadístico se efectuó mediante el software Statgraphics Centurion XVI, se analizaron los diagramas de probabilidad, diagrama de Pareto y la tabla ANOVA, y de esta manera determinar qué variables tienen una influencia más significativa sobre la variable de respuesta %DDQO.

En este diseño de experimentos se evaluaron 5 variables, que fueron seleccionadas de acuerdo a la experiencia del grupo de investigación GIPAB en el tema, ensayos preliminares y la revisión bibliográfica presentada en el capítulo 1; la Tabla 2.2 presenta las variables y los niveles escogidos.

Tabla 2.2. Variables y niveles del diseño factorial fraccionado 2^{n-1}

Variable	Unidades	Niveles	
		-1	1
Concentración de Fe^{2+}	mM	0,2	1
Concentración de H_2O_2	mL/L	0,2	1,8
Radiación UV	Discreta	0	1
Presencia de O_3	Discreta	0	1
pH	N.A.	3	9

Con esta información se generaron 15 ensayos experimentales que fueron realizados para la identificación de las variables más significativas; las condiciones de operación para cada uno de los ensayos se presentan en la Tabla 2.3; el tiempo de reacción en cada ensayo fue de 30 minutos; luego de los cuales se procedió con la medición de DQO.

Tabla 2.3. Diseño de experimentos 2^{n-1} para el proceso

Ensayo	Fe^{2+} (mM)	H_2O_2 (mL/L)	pH	O_3 (mg/(L-h))	Radiación UV
1	0,2	0,2	9	0	0
2	1	0,2	3	625	1
3	1	0,2	9	625	0
4	0,2	0,2	3	0	1
5	1	0,2	3	0	0
6	0,2	1,8	9	625	0
7	1	1,8	9	625	1
8	0,2	1,8	3	625	1
9	0,2	0,2	9	625	1
10	0,2	1,8	9	0	1
11	0,2	0,2	3	625	0
12	0,2	1,8	3	0	0
13	1	1,8	3	625	0
14	1	0,2	9	0	1
15	1	1,8	9	0	0
16	1	1,8	3	0	1

2.2.3. Diseño de experimentos, metodología de superficie de respuesta acoplado al diseño Box-Behnken.

El DBB es un diseño experimental que permite ajustar superficies de respuesta mediante la combinación de diseños factoriales 2^k con diseños de bloques

incompletos con tres niveles; el resultado es un diseño rotatable más eficiente en términos del número de ensayos requeridas respecto a otros diseños. Es representado como un cubo pero los puntos que se evalúan experimentalmente se escogen en los puntos medios de las aristas, en lugar de las esquinas, por lo que nunca incluye combinaciones de los factores cuando todos están en su nivel más alto o más bajo; lo que permite ajustar la superficie de respuesta reduciendo el número de ensayos (Montgomery, 2001). Este diseño ha sido utilizado en investigaciones previas del grupo de investigación GIPAB y ha probado ser útil en la implementación de este tipo de proceso, debido a que estos no presentan variaciones abruptas en la superficie de respuesta (GilPavas *et al.*, 2012; GilPavas *et al.*, 2014, GilPavas *et al.*, 2015)

En esta investigación se utilizó el DBB para determinar las condiciones óptimas de operación de las variables significativas para el proceso, que fueron determinadas según los resultados de los ensayos preliminares (diseño factorial fraccionado); la Tabla 2.4 presenta las variables y niveles del DBB. El análisis estadístico se hizo con el software Statgraphics Centurion XVI; y se analizaron los resultados mediante ANOVA, diagrama de Pareto y superficie de respuesta.

Tabla 2.4. Variables y niveles del DBB

Variable	Unidades	Niveles		
		-1	0	1
Concentración de Fe^{2+}	mM	0,2	1	1,8
pH	N.A	3	6	9
Flujo de O_3	mg/(L-h)	625	937,5	1250

Se generó a partir de esta información la programación, que constó de 15 ensayos experimentales; la Tabla 2.5 presenta las condiciones de operación de dichos ensayos; al igual que en el diseño factorial el tiempo de reacción fue fijado en 30 minutos, luego de los cuales se determinó el valor de la variable de respuesta.

Tabla 2.5. Diseño de experimentos Box-Behnken

Ensayo	Fe ²⁺ (mM)	pH	O ₃ (mg/(L-h))
1	0,2	6	625
2	1,8	6	625
3	1	9	625
4	1	3	625
5	0,2	6	1250
6	0,2	3	937,5
7	1,8	6	1250
8	1	6	937,5
9	1	9	1250
10	1	6	937,5
11	1	6	937,5
12	1,8	3	937,5
13	0,2	9	937,5
14	1	3	1250
15	1,8	9	937,5

2.2.4. Cinéticas de degradación.

Con las condiciones de operación óptimas, se realizó el estudio cinético de los procesos O₃/F, O₃/FF y Fenton, tomando muestras en diferentes tiempos de la reacción; con el fin de analizar el comportamiento de la variable de respuesta en el tiempo, y determinar el tiempo de reacción para el diseño conceptual; Adicionalmente, se busca comparar la efectividad de dichos procesos en cuanto al %DDQO; y verificar el modelo que se generó a partir del diseño de experimentos. Por otra parte, ayuda a explicar los fenómenos que ocurren en la reacción.

2.3. MONTAJE E IMPLEMENTACIÓN DEL PROCESO O₃/FENTON Y O₃/FF.

El proceso O₃/Fenton fue implementado en un reactor de vidrio de borosilicato con una capacidad de 200 mL en batch; sobre una plancha con agitación magnética a 300 rpm. El O₃ fue suministrado a la muestra mediante un difusor completamente sumergido en la solución. Así, manteniendo el flujo de O₃ constante, se efectuaron variaciones en el volumen en el intervalo de 80 mL a 160 mL para controlar la variable de flujo de O₃ (mg/h*L), que fue considerada en el diseño de experimentos. Para el proceso O₃/FF se implementó un montaje similar, pero se expuso a radiación UV mediante lámparas UV-BL de 365 nm; de

manera que el reactor fuera uniformemente irradiado por éstas. Los ensayos fueron realizados a temperatura y presión atmosférica, en la ciudad de Medellín a una altura de aproximadamente 1475 metros sobre el nivel del mar.

2.4. PROCEDIMIENTO

Todos los ensayos fueron realizados en el laboratorio de Procesos Avanzados de Oxidación de la universidad EAFIT. En los ensayos experimentales el pH fue ajustado a 3, 6 o 9 según el ensayo, utilizando soluciones de H_2SO_4 o NaOH ; posteriormente, se adicionó Fe^{2+} según la concentración requerida por el experimento; finalmente, se agregó la cantidad de H_2O_2 necesaria para el ensayo. En el diseño de experimentos preliminar, cribado, el volumen fue constante de 80 mL, y se suministró O_3 o se irradió con lámpara UV según el ensayo.

En el DBB el volumen de muestra fue variado entre 80 mL y 160 mL dependiendo del ensayo; de esta manera se controló la variable del flujo de O_3 ($\text{mg/h}\cdot\text{L}$); El tiempo de reacción para cada ensayo fue de 30 minutos y al final, se midió la DQO de la muestra. Las cinéticas de degradación fueron realizadas durante un tiempo de reacción de 90 minutos, las muestras fueron tomadas en los minutos 0, 5, 10, 15, 30, 45, 60 y 90; y sobre estas se realizó medición de la DQO, y se monitoreó la concentración de H_2O_2 , Fe^{2+} y el barrido espectral de la muestra; adicionalmente, se midió el COT en el tratamiento más efectivo en la remoción de la DQO.

2.5. CONCLUSIONES

Según la caracterización del agua presentada en este capítulo se puede concluir que, además de tener una alta coloración, no cumple con la resolución 0631 de 2015, que establece las condiciones para el vertimiento de aguas residuales, y según la cual la máxima DQO para el vertimiento es de 400 mg/L; Por otra parte, la relación DBO_5/DQO es 0,105, al ser menor que 0,35, indica que el efluente no es biodegradable. De esta manera se puede concluir que la aplicación de procesos físico-químicos es necesaria, y que la investigación de los PAO's puede ser de interés para el tratamiento de dichas aguas, que son altamente contaminantes, puesto que no pueden ser asimilados naturalmente por el ecosistema.

En la realización de la metodología de optimización es importante efectuar ensayos preliminares; los cuales se pueden programar mediante un diseño de experimentos factorial fraccionado, este permite obtener información preliminar sobre el comportamiento de las variables que afectan al proceso e identificar cuáles de estas variables son las más significativas; Además, reduciendo el número de ensayos, lo cual permite economizar tiempo y materiales durante la investigación. La información obtenida de los ensayos preliminares sirve como entrada para determinar los intervalos y variables con los que, posteriormente, se aplicaría la MSR acoplada a un DBB.

El DBB permite determinar un modelo matemático que se ajuste al comportamiento de la variable de respuesta; y con este se puede realizar predicciones y determinar las condiciones óptimas de operación del proceso; con las cuales se realizan cinéticas de degradación, para analizar el comportamiento de la variable de respuesta en el tiempo y así determinar los tiempos de operación necesarios para los procesos.

2.6. BIBLIOGRAFÍA

- GilPavas, E., Dobrosz-Gómez, I., & Gómez-García, M. Á. (2012). Decolorization and mineralization of Diarylide Yellow 12 (PY12) by photo-Fenton process: The Response Surface Methodology as the optimization tool. *Water Science and Technology*, 65, 1795–1800.
- GilPavas, E., Medina, J., Dobrosz-Gómez, I., & Gómez-García, M. A. (2014). Statistical optimization of industrial textile wastewater treatment by electrochemical methods. *Journal of Applied Electrochemistry*, 44, 1421–1430.
- GilPavas Edison, Gómez Carlos, Gómez-García Miguel Ángel, Dobrosz-Gómez Izabela. Decolorization and mineralization of Yellow 5 (E102) by UV/Fe²⁺/H₂O₂ process. Optimization of the operational conditions by Response Surface Methodology. *Comptes Rendus Chimie*, 18, (10), (2015), 1152-1160.
- Montgomery, D. C. (2001). *Design and Analysis of Experiments*. Mexico: Grupo Editorial Iberoamérica.
- Standard Methods. (2005). *Standard methods for the examination of water and wastewater*. (A. D. Eaton, L. S. Clescen, E. W. Rice, & A. E. Greenberg, Eds.) (21st ed). United States of America: American Public Health Association.

3. ANÁLISIS Y RESULTADOS.

RESÚMEN

Esta sección presenta los resultados de los ensayos experimentales, que incluyen los diseños estadísticos de experimentos factorial fraccionado y superficie de respuesta acoplado a un diseño estadístico de experimentos Box-Behnken (DBB), y las cinéticas de degradación, en las cuales se evaluaron los procesos O_3/F , O_3/FF , Fenton, y O_3 ; que presentaron una degradación significativa durante los primeros 5 minutos de reacción, a partir de este tiempo la reacción se estabilizó. Mediante el proceso O_3/F se logró una degradación de la DQO del 65%.

3.1. METODOLOGÍA DE OPTIMIZACIÓN.

A continuación se presentan los resultados y análisis de los diseños de experimentos factorial fraccionado y de optimización; los cuales fueron realizados con el objetivo de encontrar las condiciones óptimas de operación para maximizar la variable de respuesta.

3.1.1. Diseño de cribado factorial fraccionado 2^{5-1} .

El diseño factorial fraccionado 2^{5-1} fue implementado con el objetivo de determinar las variables más significativas sobre el proceso O_3/F con un tiempo de reacción de 30 minutos. La Tabla 3.1 presenta las condiciones de cada ensayo y sus resultados en porcentaje de decoloración (%DC) y degradación de la demanda química de oxígeno (%DDQO). Se puede observar de los resultados obtenidos que en la mayoría de los tratamientos el color es fácilmente removido, alcanzando un máximo de 98% de decoloración (DC); mientras que el %DDQO alcanzó un máximo de 46%, razón por la cual la DQO fue seleccionada como variable de respuesta. Por otra parte, se observa que las mayores degradaciones son obtenidas cuando se encuentra en el nivel superior de la concentración de Fe^{2+} (1 mM) y pH=3; así mismo, que las menores degradaciones fueron obtenidas en el nivel inferior de Fe^{2+} y pH = 9.

Tabla 3.1. Resultados experimentales del diseño Factorial Fraccionado

	Fe ²⁺ (mM)	H ₂ O ₂ (mL/L)	pH	O ₃ (mg/(L-h))	Radiación	%DC	%DDQO
					UV		
1	0,2	0,2	9	0	0	29	28
2	1	0,2	3	625	1	79	46
3	1	0,2	9	625	0	71	43
4	0,2	0,2	3	0	1	90	45
5	1	0,2	3	0	0	97	45
6	0,2	1,8	9	625	0	37	29
7	1	1,8	9	625	1	72	46
8	0,2	1,8	3	625	1	92	35
9	0,2	0,2	9	625	1	51	33
10	0,2	1,8	9	0	1	23	21
11	0,2	0,2	3	625	0	89	46
12	0,2	1,8	3	0	0	98	43
13	1	1,8	3	625	0	29	45
14	1	0,2	9	0	1	60	43
15	1	1,8	9	0	0	66	44
16	1	1,8	3	0	1	93	46

Esta información fue analizada mediante el software statgraphics centurión XVIII, con un grado de confiabilidad del 95%. La Tabla 3.2 presenta el análisis de varianza ANOVA, donde el valor p para cada variable indica la significancia de la misma para el proceso; valores $p \leq 0,05$, indican que se trata de una variable significativa, así, se puede observar que el Fe²⁺ y el pH son los factores más significativos.

Tabla 3.2. Análisis ANOVA para el diseño factorial fraccionado

Fuente	Suma de Cuadrados	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
A:Fe ²⁺	380,25	380,25	380,25	0,0326
B:H ₂ O ₂	25,0	25,0	25,00	0,1257
C:pH	256,0	256,0	256,00	0,0397
D:O ₃	4,0	4,0	4,00	0,2952
E:UV	4,0	4,0	4,00	0,2952
AB	49,0	49,0	49,00	0,0903
AC	169,0	169,0	169,00	0,0489
AE	16,0	16,0	16,00	0,1560
BC	2,25	2,25	2,25	0,3743
BD	2,25	2,25	2,25	0,3743
BE	20,25	20,25	20,25	0,1392
CD	30,25	30,25	30,25	0,1145
CE	2,25	2,25	2,25	0,3743
DE	0,25	0,25	0,25	0,7048
Error total	1,0	1,0		
Total (corr.)	961,75			
R²	99,90%			

El valor del $R^2 = 99,90\%$, proporciona información sobre el ajuste del modelo a los datos experimentales, y significa que el 99% de la variabilidad de los datos es explicada por el modelo. Sin embargo, este diseño incluyó el O₃ y la radiación UV como variables discretas, la existencia de este tipo de variables impide que se hagan ensayos para puntos centrales, los cuales se emplean para determinar la reproducibilidad del diseño; en consecuencia el modelo no es válido para hacer predicciones sobre la variable de respuesta.

Por otra parte, este modelo únicamente fue utilizado como ensayo preliminar para identificar las variables significativas que serían entradas para un diseño más riguroso; La Figura 3.1 presenta el diagrama de efectos estandarizados en el cual, al igual que en la tabla ANOVA, se puede observar que las variables más significativas son el pH y la concentración de Fe²⁺; debido a que se encuentran más alejadas de la línea distribución normal.

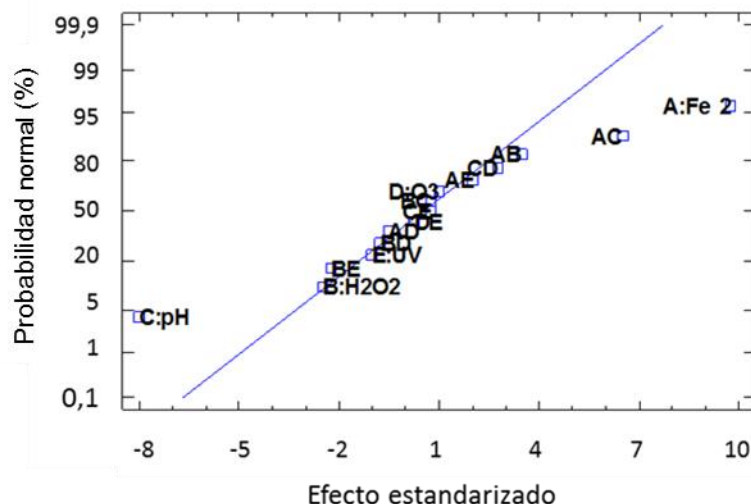


Figura 3.1. Efectos estandarizados analizados para el diseño factorial fraccionado. A: Concentración de Fe^{2+} , B: Concentración de H_2O_2 , C: pH, D: O_3 , E: UV.

Así, las variables escogidas para el diseño de optimización fueron las más significativas según el análisis estadístico, adicionalmente, se escogió el flujo de O_3 por unidad de volumen por ser de interés para esta investigación.

La concentración de H_2O_2 fue fijada en 0,2 mL/L, debido a que según resultados del diseño preliminar este es el mejor valor de la variable en el intervalo evaluado; por otra parte, la radiación UV fue descartada, debido a que implica costos en el proceso y no es significativa según el diseño preliminar.

Para incluir el flujo de O_3 como una variable continua se decidió evaluar el flujo de O_3 por unidad de volumen de muestra, el cual fue controlado mediante la variación del volumen.

3.1.2. Diseño de optimización.

Se implementó un DBB para optimizar las variables seleccionadas. La Tabla 3.3 presenta las condiciones de los experimentos y los resultados sobre el %DDQO obtenido después de 30 minutos de reacción; se puede observar que en la mayoría de los casos ocurre una decoloración casi total en la muestra; el %DDQO por su parte varió entre 47% y 67%, donde el mayor %DDQO fue alcanzado con una

concentración de $\text{Fe}^{2+} = 1,8 \text{ mM}$; $\text{pH} = 9$ y un flujo de O_3 por unidad de volumen de $937,5 \text{ (mg/L-h)}$; sin embargo, para determinar los valores óptimos de las condiciones de operación es necesario el análisis estadístico del DBB.

Tabla 3.3. Resultados experimentales del diseño Box-Behnken

Ensayo	$\text{Fe}^{2+} \text{ (mM)}$	pH	$\text{O}_3 \text{ (mg/L-h)}$	%DC	%DDQO
1	0,2	6	625	73	40
2	1,8	6	625	98	60
3	1	9	625	94	59
4	1	3	625	97	47
5	0,2	6	1250	97	47
6	0,2	3	937,5	97	44
7	1,8	6	1250	99	58
8	1	6	937,5	99	60
9	1	9	1250	84	46
10	1	6	937,5	99	62
11	1	6	937,5	98	59
12	1,8	3	937,5	97	64
13	0,2	9	937,5	98	66
14	1	3	1250	94	42
15	1,8	9	937,5	98	67

3.1.2.1. Análisis de varianza ANOVA.

Se utilizó la tabla ANOVA para analizar los resultados DBB; la cual es presentada en la tabla 3.4, al igual que en el diseño de cribado, al observar los factores que tienen un valor- $p \leq 0,05$, se puede concluir que la concentración de Fe^{2+} y el pH son los más significativos. El ajuste del modelo generado para el análisis de datos se observa en el valor $R^2 = 92,27\%$ que indica que el 92% de las variaciones del proceso son explicadas por el modelo; así mismo, es importante el $R^2_{\text{ajd}} = 78,36\%$, que tiene en cuenta los grados de libertad y permite la comparación con experimentos realizados en condiciones diferentes; por otra parte, el óptimo fue validado exitosamente mediante el estudio de las cinéticas de degradación.

Tabla 3.4. Análisis de varianza ANOVA

Fuente	Suma de Cuadrados	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
A:Fe²⁺	338,0	338,0	18,09	0,0081
B:pH	210,125	210,1325	11,25	0,0202
C:O ₃	21,125	21,125	1,13	0,3363
AA	6,5641	6,5641	0,35	0,5791
AB	90,25	90,25	4,83	0,0793
AC	20,25	20,25	1,08	0,3455
BB	7,41026	7,41026	0,40	0,5565
BC	16,0	16,0	0,86	0,3972
CC	400,641	400,641	21,44	0,0057
Error total	93,4167	18,6833		
Total (corr.)	1208,93			
R²	92,27%			
R²_{ajd}	78,36%			

3.1.2.2. Diagrama de Pareto.

En la Figura 3.2 se puede observar el diagrama de Pareto que incluye los factores e interacciones con una mayor (o menor) influencia sobre el %DDQO. En esta figura los efectos están representados por barras; Aquellas barras que superan la línea vertical del valor crítico, estimado a partir de la distribución de *t*-student, con un intervalo de confianza del 95% para 14 grados de libertad, corresponden a los factores operacionales cuyo efecto sobre la variable respuesta es significativo.

Por otra parte, el signo (+) significa que la variable tiene un efecto directamente proporcional a la variable de respuesta; es decir, que el incremento de la variable implica un incremento en el %DDQO; así mismo, el signo (-) indica que tiene un efecto inversamente proporcional, lo que implica que el incremento de la variable disminuye el %DDQO. En este orden de ideas; se puede observar que el término cuadrático del O₃, la concentración de Fe²⁺ y el pH son significativos, y estos dos últimos tienen un efecto directamente proporcional sobre el %DDQO.

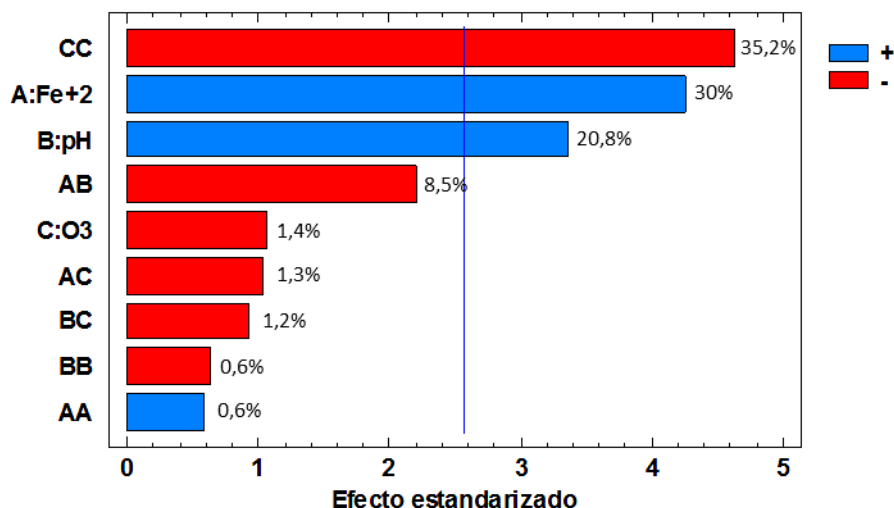


Figura 3.2. Diagrama de Pareto estandarizado para el %DDQO

3.1.2.3. Superficie de respuesta.

A partir del diseño de experimentos se generó el polinomio de regresión cuadrático que se muestra en la ecuación 3.1; el cual representa el comportamiento de la variable de respuesta respecto a los factores escogidos.

$$\begin{aligned} \%DDQO = & -82,81 + 24,27A + 7,57B + 2,1E^{-1}C + 2,083A^2 \\ & - 1,979AB - 9E^{-3}AC - 1,57E^{-1}B^2 - 2E^{-3}BC - 1E^{-4}C^2 \end{aligned} \quad (3.1)$$

Donde:

A = Concentración de Fe^{2+} (mM)

B = pH

C = Flujo de O_3 por unidad de volumen (mg/[L-h])

Con este modelo se generó la superficie de respuesta que se presenta en la Figura 3.3 y se encontraron las condiciones óptimas de operación para las variables del proceso: Fe^{2+} : 1,8 mM, pH = 6,84 y 870,9 mg/(L-h) de O_3 . Bajo estas condiciones se realizó el estudio cinético de degradación y el diseño conceptual. En la gráfica se puede observar que el mayor efecto sobre el %DDQO está dado por la variación de la concentración de Fe^{2+} ; cuyo incremento mejora el %DDQO; por otra parte, cabe

resaltar que el pH presenta un valor óptimo de 6,8 a una concentración 1,8 mM de Fe^{2+} ; pero en el nivel mínimo de concentración Fe^{2+} , el mayor %DDQO se obtiene bajo condiciones básicas.

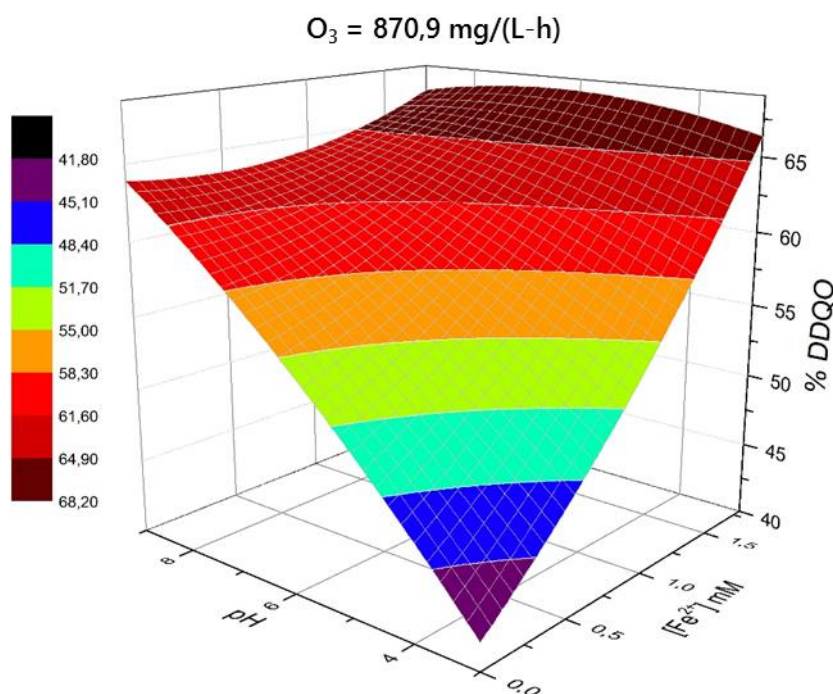


Figura 3.3. Diagrama de Superficie de respuesta para él %DDQO

3.1.2.4. Efecto del pH sobre el %DDQO

El proceso O_3/F tiene una influencia del pH atribuible a diferentes razones. Por una parte, se encontró que el tratamiento con O_3 incrementa la eficiencia del proceso a pH básicos; esto se puede observar en la Figura 3.4, que presenta el efecto de la interacción de O_3 -pH sobre él %DDQO sin considerar su interacción con otras variables; se puede ver que al incrementar el valor del pH se obtiene un mayor efecto del flujo de O_3 sobre él %DDQO, tal y como lo reportan (Meriç *et al.*, 2005; Abu Amr & Aziz, 2012).

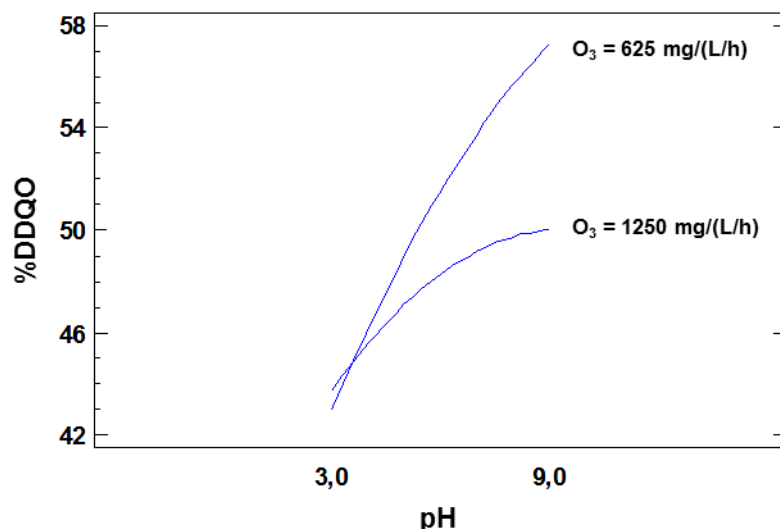


Figura 3.4. Efecto de la interacción O₃ - pH sobre el %DDQO

Una posible explicación es que en el proceso de ozonificación ocurren 2 tipos de mecanismos de reacción: directo, por la reacción directa del O₃ al actuar como agente dipolar; e indirecto, que ocurre por la generación de radicales $\cdot\text{OH}$ como intermedio en la reacción; en la práctica siempre ocurrirán ambos tipos de reacción, sin embargo, uno de los dos predomina, según diversos factores como el pH, y la composición química del agua. La reacción por oxidación indirecta requiere de un iniciador, que puede ser una molécula $\cdot\text{OH}$, como se puede observar en las ecuaciones (3.2) a (3.6); en este orden de ideas el exceso de moléculas $\cdot\text{OH}$, o en otras palabras, la basicidad, favorece dicho tipo de reacción (Gottschalk *et al.*, 2009).



Los efectos oxidantes indirectos de los radicales $\cdot\text{OH}$ son más eficientes que la reacción directa de la molécula de O_3 bajo una condición ácida (Meriç *et al.*, 2005); lo cual indica que el proceso de ozonificación es efectivamente más eficiente a pH básico.

Por otra parte, el proceso Fenton es más eficiente a pH ácidos (Kos *et al.*, 2010; GilPavas *et al.*, 2015); esto se debe a que el Fe^{2+} presente en la solución se sedimenta a pH básico, debido a la formación de hidróxidos de hierro que se precipitan, limitando así la reacción. La Figura 3.5 presenta el efecto de la interacción Fe^{2+} -pH; se puede observar que a pH altos el efecto del Fe^{2+} genera variaciones poco significativas sobre el %DDQO, debido a que cuando se trabaja a pH= 9, el hierro se precipita y sedimenta rápidamente; mientras que a pH ácido el Fe^{2+} se mantiene en solución, favoreciendo significativamente el proceso Fenton; lo cual se puede verificar en la gráfica de interacción, cuando el pH es ácido y la concentración de Fe^{2+} es alta, implica un incremento significativo en el %DDQO.

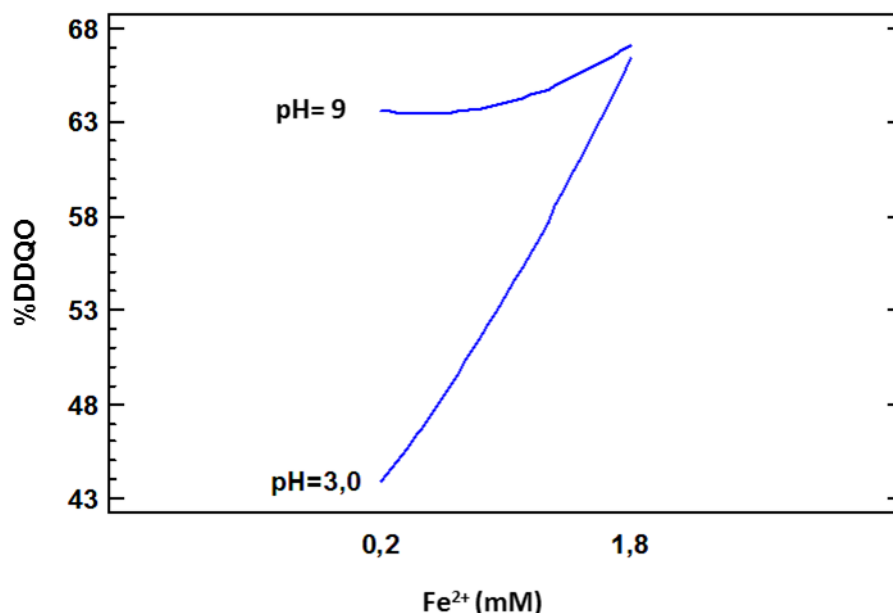


Figura 3.5. Efecto de interacción Fe^{2+} -pH sobre el %DDQO

Así, el óptimo corresponde a un valor de pH intermedio de 6,8; el cual es atribuible a las razones anteriores; tal como lo presentan Abu Amr & Aziz, 2012, quienes reportan que el proceso O_3 -Fenton se favorece a pH neutro.

3.1.2.5. Efecto de la concentración de Fe^{2+} sobre el %DDQO.

La Figura 3.6 presenta el efecto de la concentración de Fe^{2+} , se puede observar que al incrementar la concentración de Fe^{2+} de 0,2 a 1,8 mM se logra un incremento de 13% en el %DDQO.

Durante el proceso se pudo observar una coagulación, esta es probablemente debida a que cuando se da el proceso Fenton, el Fe^{2+} se oxida en Fe^{3+} , el cual es un agente coagulante (Kang *et al.*, 2002), así, se da simultáneamente la generación de radicales $\cdot\text{OH}$ y la coagulación, que remueven carga orgánica química y físicamente.

Debido a que la concentración de Fe^{2+} es una de las variables más significativas en el proceso, se puede concluir que el %DDQO es principalmente atribuible a los fenómenos de oxidación y coagulación, debido a que estos están relacionados con la presencia de Fe^{2+} y Fe^{3+} ; esto coincide con lo reportado por Kang *et al.*, 2002, quienes utilizaron el Fenton como proceso de coagulación en aguas textiles logrando una disminución de la carga orgánica mediante coagulación y oxidación, utilizando concentraciones bajas de H_2O_2 .

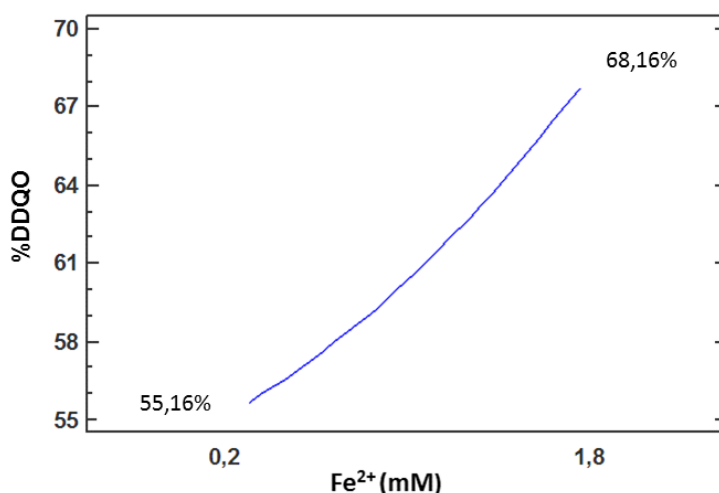


Figura 3.6. Efecto de la concentración de Fe^{2+} sobre el %DDQO

Adicionalmente, la influencia del Fe^{2+} está sujeta a las variaciones de pH como se muestra en la Figura 3.5; a pH básico la concentración de Fe^{2+} tiene un efecto menor, y a pH ácido se obtiene un incremento significativo del %DDQO con el aumento en la concentración de Fe^{2+} .

3.1.2.6. Efecto del flujo de O_3 sobre el %DDQO.

Según los resultados obtenidos del DBB se obtiene un óptimo de 870,9 mg/(L-h) para el flujo de O_3 ; sin embargo, tanto en el diseño factorial fraccionado como en el diseño Box-Behnken se obtuvo como resultado que, en el intervalo evaluado, el efecto del flujo de O_3 es menos significativo que el efecto que ejerce la reacción Fenton; algunos autores reportan un efecto sinérgico entre el O_3 y Fenton (Abu Amr & Aziz, 2012; Zeng *et al.*, 2013), no obstante, estos tratan aguas con características diferentes y no reportan la ocurrencia de coagulación en el proceso.

Un posible limitante del efecto del O_3 es la transferencia de masa de O_3 al agua; para verificar que la transferencia de masa fuera efectiva se midió la concentración de O_3 mediante el kit-test O_3/Cl_2 ; de esta manera se determinó que a partir de los 5 minutos se mantiene una concentración de 16 mg/L de O_3 , lo que en 120 mL de muestra equivale a 1,92 mg de O_3 disuelto; el flujo de O_3 inyectado a la muestra fue de 100 mg/h, por lo que a los 5 minutos de reacción se han inyectado aproximadamente 8,3 mg de O_3 ; la diferencia entre el O_3 inyectado y el O_3 disuelto está asociada a la transferencia de masa de O_3 , que está limitada por diversos factores como el tiempo de contacto entre las fases, la configuración del montaje y la composición de la muestra.

Otra explicación para que el efecto del O_3 sea menos significativo es la recombinación de los radicales $\cdot\text{OH}$ con el O_3 ; como se muestra en las ecuaciones (3.7) y (3.8) (Gottschalk *et al.*, 2009); de manera que altos flujos de O_3 podrían hacer que el efecto del mismo no sea significativo, disminuyendo la eficiencia de la reacción Fenton.



En la figura 3.7 se muestra la interacción de la concentración de Fe^{2+} y el flujo de O_3 ; se puede observar que el mejor flujo de O_3 , es un valor intermedio de 870,9 mg/(L-h), esto se debe a que a flujos superiores se disminuye no solo la efectividad de la ozonización, sino también el efecto de la reacción Fenton. Adicionalmente el O_3 actúa como un inhibidor de la coagulación (Yang *et al.*, 2015); disminuyendo el efecto del Fe^{3+} como agente coagulante; lo cual se puede evidenciar en la gráfica, debido a que a mayores flujos de O_3 existen diferencias menores en el %DDQO a diferentes concentraciones de Fe^{2+} .

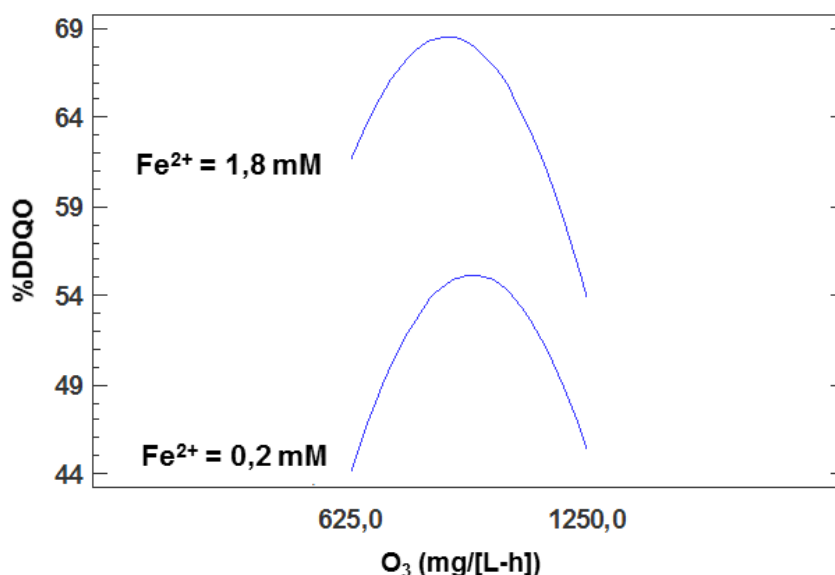


Figura 3.7. Efectos de la interacción Fe^{2+} - O_3 sobre el %DDQO

3.2. CINÉTICAS DE DEGRADACIÓN

Para evaluar el comportamiento de la variable de respuesta en el tiempo, se realizó la cinética de degradación del proceso O_3/F . Adicionalmente, se desarrollaron cinéticas de los procesos Fenton, Ozonización, coagulación acoplada a O_3/F y

Coagulación acoplada a Fenton; con el objetivo de comparar el comportamiento y efectividad del proceso O₃/F respecto a dichos tratamientos.

3.2.1. Cinética del proceso O₃/Fenton

La Figura 3.8 presenta los barridos espectrales realizados a las muestras tomadas en diferentes tiempos de la cinética de degradación. El barrido de la muestra inicial, la cual presentaba una coloración azul, está constituido principalmente por 3 bandas: 650 nm, que indica la presencia del colorante índigo, el cual es de tipo azo; 300 nm y 250 nm, que indican la presencia de otros compuestos orgánicos en la muestra que suelen ser aromáticos. Después de 10 minutos de reacción la banda a 650 nm desapareció y el color de la muestra se degradó en un 99%; al igual que la banda de 250 nm y 300 nm que indican la degradación de otros compuestos orgánicos; sin embargo, a partir del minuto 30 la banda de 250 nm presenta un incremento que indica la formación de algunos compuestos intermedios de degradación; que pueden ser formados mediante la degradación de colorantes tipo azo, y se caracterizan por tener una mayor estabilidad que sus compuestos predecesores (GilPavas *et al.*, 2015).

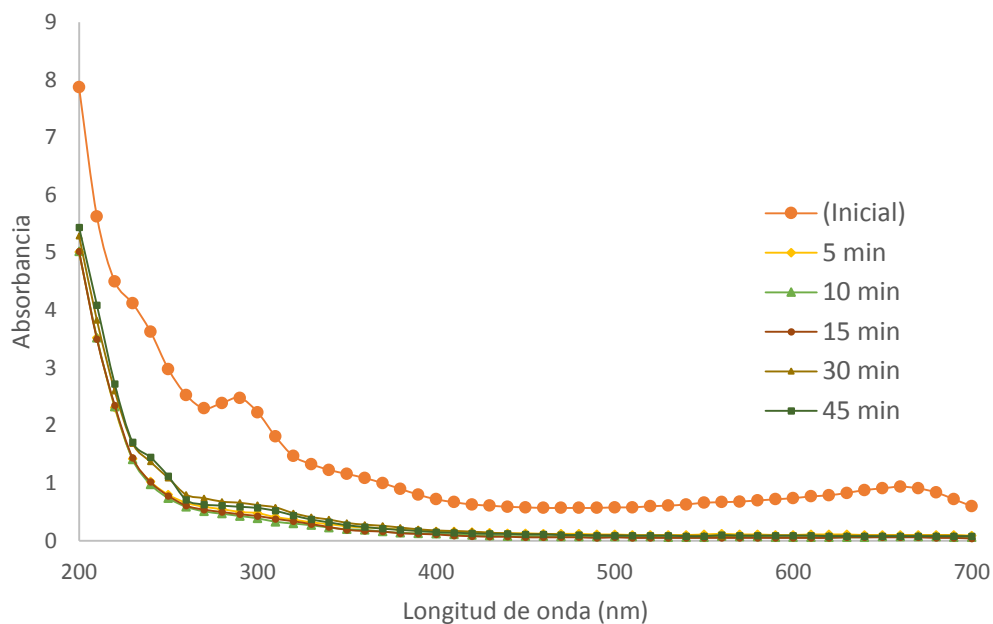


Figura 3.8. Barrido Espectral de la cinética del proceso O_3 /Fenton bajo las condiciones óptimas ($Fe^{2+} = 1,8 \text{ mM}$, $pH = 6,8$, $O_3 = 870,9 \text{ mg/(L-h)}$ y $H_2O_2 = 0,2 \text{ mL/L}$)

La Figura 3.9 presenta la curva de degradación de la DQO en el tiempo, que fue elaborada mediante la toma de muestras durante diferentes momentos de la reacción; se puede observar como en 5 minutos se alcanza una degradación de 65%, momento a partir del cual la reacción se estabiliza; este resultado se asemeja al reportado por Abu Amr & Aziz, 2012 quienes obtienen una disminución considerable de la velocidad de reacción después de 10 minutos y alcanzan una estabilización cerca de 1 hora de reacción, alcanzando una degradación del 65%.

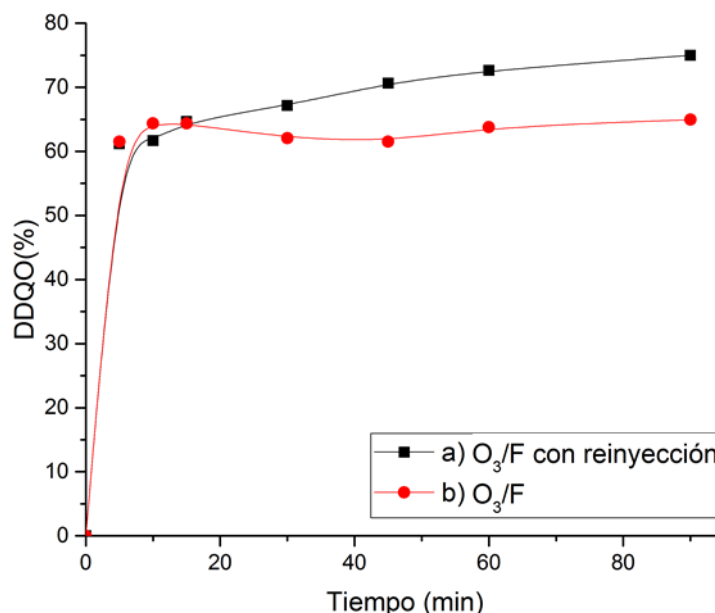


Figura 3.9. Cinética de degradación de la DQO bajo las condiciones óptimas (1,8 mM de Fe^{2+} , pH = 6,8, $\text{O}_3 = 870,9 \text{ mg}/(\text{L}\cdot\text{h})$ y 0,2 mL/L de H_2O_2): a) Proceso O_3 -Fenton. b) Proceso O_3 -Fenton con reinyección de reactivo Fenton a los 10 minutos de reacción (1,8 mM de Fe^{2+} y 0,2 mL/L de H_2O_2).

Una posible explicación para la estabilización del proceso se debe a la formación de Fe^{3+} , que es un agente coagulante (Ghanbari & Moradi, 2015), de manera que el hierro es transferido al lodo, implicando el agotamiento del mismo en la muestra y por tanto el límite de la reacción. Para verificar lo anterior, se realizó medición del hierro mediante el método colorimétrico de la fenantrolina; los resultados de dicha medición indican que, mientras la concentración inicial de hierro era de 1,8 mM, la concentración a los 5 minutos era 0,005 mM; tiempo en el cual también se ha consumido el 90% del H_2O_2 inicial (0,2 mL/L) como se puede observar en la Figura 3.10.

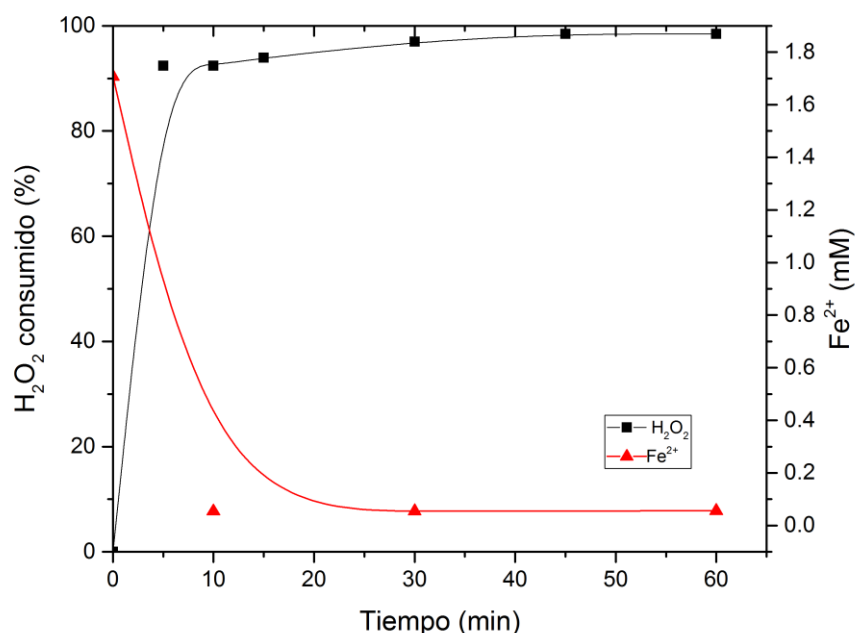


Figura 3.10. Cinética de agotamiento de Fe^{2+} y H_2O_2 en el proceso O_3/F en condiciones óptimas de reacción (1,8 mM de Fe^{2+} , pH = 6,8, $\text{O}_3 = 870,9 \text{ mg}/(\text{L}\cdot\text{h})$ y 0,2 mL/L de H_2O_2).

Como una alternativa para evitar la estabilización de la reacción, se realizó la cinética, esta vez retirando los lodos generados y con reinyección de una dosis de reactivo Fenton igual a la inicial (1,8 mM de Fe^{2+} y 0,2 mL/L de H_2O_2) a los 10 minutos de reacción; en la Figura 3.9 se presenta la curva de %DDQO en el tiempo para el proceso O_3/F con reinyección; se puede observar como la reinyección generó un incremento en el %DDQO respecto a la cinética sin reinyección, y que con esta no se presenta la estabilización de la reacción, lo cual se debe a que ya se han retirado las sustancias suspendidas que son susceptibles de coagulación, y el proceso puede oxidar las sustancias disueltas remanentes, sin que haya sedimentación del Fe^{2+} por efecto de la coagulación.

Sin embargo, a partir del momento en el que se reinyectó el reactivo Fenton, la reacción ocurre con una velocidad considerablemente menor debido a que previamente ha habido una reducción de aproximadamente 60% de materia

orgánica de modo que en el momento de la reinyección hay una cantidad menor de la misma, lo cual disminuye la velocidad de reacción; además, porque es posible que debido a la pre-oxidación se hayan formado algunos compuestos orgánicos más estables y de difícil degradación, lo cual también ocasionaría que la reacción sea más lenta.

Realizar la remoción de los lodos y la reinyección del reactivo tiene repercusiones en los costos, debido a que se trata de un proceso adicional, que requiere un consumo cercano al doble de la cantidad reactivos necesarios para el proceso O_3/F sin reinyección; y esto implica una disminución en la materia orgánica sólo 10% mayor al proceso O_3/F en 90 minutos.

3.2.2. Cinética de degradación de los procesos Ozono, Fenton y O_3/F Fenton.

Con el objetivo de comparar la efectividad del proceso O_3/F con los procesos O_3 y Fenton se realizaron cinéticas de degradación que se presentan en la Figura 3.11; en la cual se puede observar que tanto en el proceso Fenton como en el O_3/F , ocurre una estabilización de la reacción después de los 5 minutos; atribuible a la disminución en la concentración de hierro por su sedimentación en el lodo.

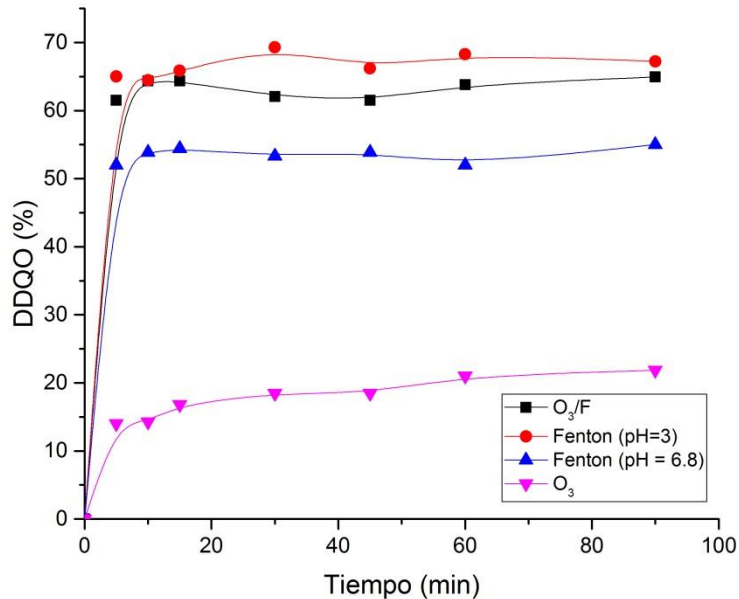


Figura 3.11. Cinéticas de reacción O₃/F (1,8 mM de Fe²⁺, pH = 6,8, O₃ = 870,9 mg/(L-h) y 0,2 mL/L de H₂O₂), Fenton (1,8 mM de Fe²⁺, pH = 3 y 0,2 mL/L de H₂O₂), Fenton (1,8 mM de Fe²⁺, pH = 6.8 y 0,2 mL/L de H₂O₂) y O₃ (pH = 6,8 y O₃ = 870,9 mg/(L-h)).

Adicionalmente, se puede evidenciar que el proceso O₃ logra una degradación baja en comparación con los procesos Fenton y O₃/F, y entre estos últimos existe una diferencia de sólo 2%; sin embargo, con el proceso Fenton se requiere disminuir el pH de la muestra hasta 3, lo cual implica costos extra en reactivos.

Por otra parte, al final del proceso Fenton se alcanza un pH de 2,8, mientras que en el proceso O₃/F el pH final es 3,7; en este orden de ideas, el proceso O₃/F requiere una cantidad menor de reactivo para neutralizar el pH del efluente antes de su vertimiento, lo cual implica un menor costo de reactivos sin dejar de cumplir la legislación ambiental.

3.2.3. Cinética de degradación del proceso de coagulación O₃/F

Con el fin de comparar la efectividad del proceso O₃/F respecto a un proceso de coagulación convencional, se llevaron a cabo ensayos de coagulación sobre la muestra; para lo cual se determinó la dosis óptima de agente coagulante FeCl₃, mediante ensayos de coagulación a diferentes concentraciones, y midiendo la turbidez del clarificado como indicador de la efectividad del proceso; la concentración seleccionada fue de 180 mg/L de FeCl₃, con un tiempo de coagulación de 20 minutos, distribuidos en: 5 minutos de agitación rápida, 10 minutos de agitación lenta, y 5 minutos en reposo.

El FeCl₃ fue escogido debido a que es una fuente de Fe⁺³, el cual es un agente coagulante que también está presente en el proceso O₃/F. Así, con el proceso de coagulación (FeCl₃) logró un %DDQO de aproximadamente 50%; mientras que con la coagulación O₃/F se logró aproximadamente 65% de %DDQO; indicando que el proceso O₃/F es más efectivo en la degradación de materia orgánica.

Adicionalmente, se evaluó el comportamiento cinético de los procesos O₃/F y Fenton cuando son acoplados a una coagulación previa; la Figura 3.12 presenta las cinéticas de dichos procesos. En la figura se puede observar que los procesos O₃/F y Fenton sobre el agua coagulada no se estabilizan, debido a que la materia orgánica en suspensión fue removida, en consecuencia no hay coagulación y por tanto no ocurre sedimentación del Fe²⁺. Sin embargo, después de la coagulación se tiene una velocidad de reacción baja, con la cual se alcanza un %DDQO de aproximadamente 70% en 90 minutos, lo cual es un resultado similar al obtenido con el proceso O₃/F sin coagulación.

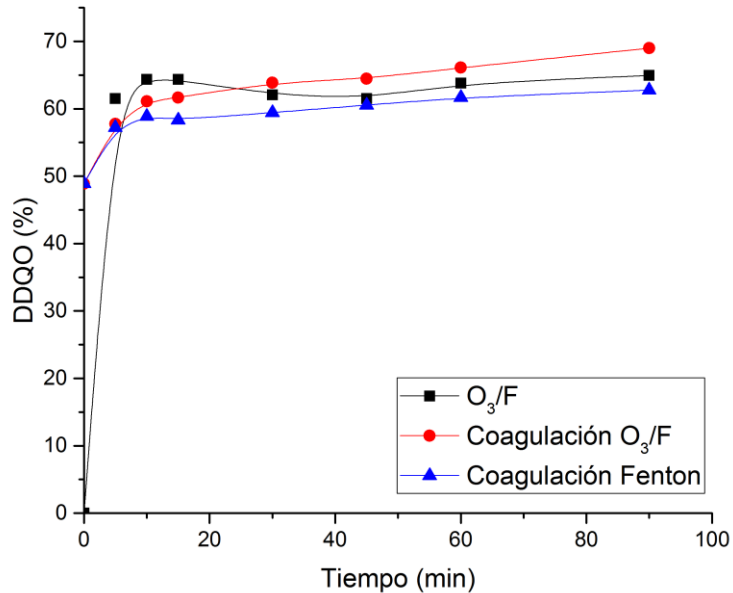


Figura 3.12. Cinética de procesos de Coagulación O₃/F ($\text{FeCl}_3 = 180 \text{ mg/L}$, $\text{Fe}^{2+} = 1,8 \text{ mM}$, $\text{pH} = 6,8$ y $\text{O}_3 = 870,9 \text{ mg/L}$)

Es importante resaltar que al trabajar con el agua coagulada el proceso O₃/F degrada materia orgánica a una velocidad mayor que el Fenton; a diferencia del proceso sin coagulación (Figura 3.11), en el cual el Fenton y el O₃/F presentaron resultados muy similares; lo que sugiere que con la coagulación previa el efecto del proceso O₃/F no es atribuible a la coagulación, por lo que el efecto del O₃ se hace más significativo y mejora el tratamiento, lo cual coincide con lo concluido por Li *et al.*, 2015.

No obstante, realizar una coagulación previa implica un proceso adicional en el cual es necesario el consumo de FeCl_3 ; y sus resultados son menores a los obtenidos con el proceso O₃/F con reinyección que se muestra en la Figura 3.9, en el cual el proceso O₃/F antes de la reinyección puede ser considerado un proceso de coagulación pre-oxidación.

3.3. CONCLUSIONES

Según los resultados experimentales presentados en este capítulo se puede concluir que el efecto del proceso O_3/F puede ser atribuido tanto a la oxidación, como a la coagulación que se genera por la presencia al Fe^{3+} que se forma mediante la oxidación del Fe^{2+} en la reacción Fenton; el proceso obtiene resultados mayores que la coagulación utilizando $FeCl_3$ como agente coagulante; en este sentido el proceso puede ser implementado como una alternativa de coagulación y pre-oxidación en estas aguas.

Según los resultados del DBB, las condiciones óptimas de operación de los factores evaluados fueron: 1,8 mM de Fe^{2+} , pH 6,84, flujo de O_3 870,9 mg/(L-h) y 0,2 mL/L de H_2O_2 ; alcanzando una degradación del 65% en 10 minutos; además, el modelo generado según el análisis estadístico de los resultados experimentales, explica en un 92% la variabilidad de los datos, por lo que se considera que el modelo es válido para realizar predicciones sobre la variable de respuesta.

Por otra parte, las cinéticas de reacción mostraron una estabilización de la reacción a partir de los 5 minutos, lo cual es ocasionado debido al rápido agotamiento del Fe^{2+} en la solución, limitando así la reacción Fenton; sin embargo, se encontró que se puede dar continuidad a la reacción mediante la reinyección del reactivo Fenton y separación de los lodos de coagulación; con lo cual se obtuvo la mayor degradación de DQO entre los procesos evaluados, con un 75% en 90 minutos.

Sin embargo, con el proceso O_3/F con reinyección únicamente se logra un incremento de 10% en la DDQO respecto al proceso sin reinyección; a cambio de un incremento de 80 minutos en el tiempo de reacción, que a escala industrial, hace necesario realizar batches de mayor volumen; incrementando los costos de la planta y disminuyendo la viabilidad económica del proyecto.

Debido a que la diferencia entre los procesos O_3/F , O_3/FF y Fenton a pH 3 es baja, y a los altos costos del proceso O_3/F con reinyección; el proceso seleccionado para la realización del diseño conceptual es el O_3/F sin reinyección, debido a que alcanza un 65% de DDQO y no requiere consumos de energía eléctrica para el funcionamiento de las lámparas UV, ni reactivos para el ajuste del pH inicial; por lo que es el más viable técnica y económicamente entre los procesos evaluados.

3.4. BIBLIOGRAFÍA

- Abu Amr, S. S., & Aziz, H. A. (2012). New treatment of stabilized leachate by ozone/Fenton in the advanced oxidation process. *Waste Management*, 32(9), 1693–1698.
- Ghanbari, F., & Moradi, M. (2015). A comparative study of electrocoagulation, electrochemical Fenton, electro-Fenton and peroxi-coagulation for decolorization of real textile wastewater: Electrical energy consumption and biodegradability improvement. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 3(1), 499–506.
- GilPavas, E., Dobrosz-Gómez, I., & Gómez-García, M. Á. (2012). Decolorization and mineralization of Diarylide Yellow 12 (PY12) by photo-Fenton process: The Response Surface Methodology as the optimization tool. *Water Science and Technology*, 65, 1795–1800.
- GilPavas Edison, Gómez Carlos, Gómez-García Miguel Ángel, Dobrosz-Gómez Izabela. (2015). Decolorization and mineralization of Yellow 5 (E102) by UV/ Fe^{2+}/H_2O_2 process. Optimization of the operational conditions by Response Surface Methodology. *Comptes Rendus Chimie*, 18, (10), 1152-1160.
- Gottschalk, C., Libra, J. A., & Saupe, A. (2009). *Ozonation of water and wastewater* (2nd ed.). Weinheim: WILEY-VCH.
- Kang, S. F., Liao, C. H., & Chen, M. C. (2002). Pre-oxidation and coagulation of textile wastewater by the Fenton process. *Chemosphere*, 46(6), 923–928.
- Kos, L., Michalska, K., & Perkowski, J. (2010). Textile wastewater treatment by the fenton method. *Fibres and Textiles in Eastern Europe*, 81(4), 105–109.
- Li, M., Zeng, Z., Li, Y., Arowo, M., Chen, J., Meng, H., & Shao, L. (2015). Treatment of amoxicillin by O_3 /Fenton process in a rotating packed bed. *Journal of Environmental Management*, 150, 404–411.

- Meriç, S., Selçuk, H., & Belgiorno, V. (2005). Acute toxicity removal in textile finishing wastewater by Fenton's oxidation, ozone and coagulation-flocculation processes. *Water Research*, 39, 1147–1153.
- Yang, S.-S., Guo, W.-Q., Chen, Y.-D., Wu, Q.-L., Luo, H.-C., Peng, S.-M., ... Ren, N.-Q. (2015). Economical evaluation of sludge reduction and characterization of effluent organic matter in an alternating aeration activated sludge system combining ozone/ultrasound pretreatment. *Bioresource Technology*, 177, 194–203.
- Zeng, Z., Zou, H., Li, X., Arowo, M., Sun, B., Chen, J., Shao, L. (2013). Degradation of phenol by ozone in the presence of Fenton reagent in a rotating packed bed. *Chemical Engineering Journal*, 229, 404–411.

4. DISEÑO CONCEPTUAL Y ANÁLISIS ECONÓMICO.

RESÚMEN

En este capítulo se presenta el diseño conceptual realizado según las condiciones encontradas experimentalmente. Este diseño conceptual incluye los siguientes elementos: PDS (Especificaciones de diseño del proceso), descripción del proceso; diagrama de entradas y salidas; diagrama de bloques; diagrama de flujo de procesos y análisis financiero. Con este se busca determinar la viabilidad económica del proceso O_3/F en el caso de su implementación industrial, mediante una visión global del funcionamiento del proceso con la especificación de los equipos utilizados.

4.1. Especificaciones de diseño del proceso (PDS)

El PDS es un documento de ingeniería de carácter restrictivo que establece el marco conceptual del proyecto. Esta herramienta busca plantear la posible implementación del proceso de manera que pueda convertirse en una alternativa efectiva (Turton *et al.*, 2009). Los aspectos del PDS de la planta de tratamiento mediante el proceso O_3/F se presentan a continuación:

- Ubicación de la planta de tratamiento:
 - La planta se ubicará en el municipio de La Estrella Antioquia; a 16 km de la ciudad de Medellín, en las coordenadas $6^{\circ} 09' 30''$ de latitud norte y $75^{\circ} 38' 24''$ de longitud al oeste de Greenwich, y a una altura aproximada de 1775 metros sobre el nivel del mar.
- Condiciones Climáticas:
 - El clima de la zona es húmedo y templado, con una temperatura promedio de $22^{\circ}C$ y vientos suaves y constantes; los primeros meses y la mitad del año son secos, el resto del tiempo tiene un clima variable, con lluvias en algunas épocas. La precipitación media anual: 1656 mm.

- Condiciones del efluente: la Tabla 4.1 presenta las características del agua después del tratamiento con el proceso O₃/F sin reinyección de reactivos.

Tabla 4.1. Características del efluente después del tratamiento

Especificaciones del producto	
Nombre Comercial	Agua de vertimiento
Nomenclatura y formula química	Óxido de Hidrógeno (H ₂ O)
Color	Transparente
DQO (mg/L)	305
DBO₅ (mg/L)	70
COT (mg/L)	52
pH	3,6
Conductividad (mS/cm)	4,33

- Capacidad de la planta: La planta tendrá capacidad para tratar 400 m³/día trabajando en batch, y operará 365 días al año con turnos de 24 horas/día.
- Servicios industriales:
 - Energía eléctrica: Se utiliza la energía eléctrica suministrada por las Empresas Públicas de Medellín (EPM) para el funcionamiento de los equipos, reactor, generador de O₃, bomba, etc.,
- Legislación ambiental. (Ministerio de Medio Ambiente y Desarrollo Sostenible)
 - Decreto 2811 de 1974: Código Nacional de Recursos Naturales.
 - Ley 55 de 1993: Sobre la Seguridad en la Utilización de los Productos Químicos en el Trabajo.
 - Ley 430 de 1998: Normas prohibitivas referentes a los desechos peligrosos y se dictan otras disposiciones.
 - Resolución 1402: Por el cual se desarrolla parcialmente el decreto 4741, en materia de residuos o desechos peligrosos

- Ley 373 de 1997: Programa para el uso eficiente y ahorro del agua.
- Decreto 3930 del 2010: Por el cual se reglamenta parcialmente el Título I de la Ley 9ª de 1979, así como el Capítulo II del Título VI - Parte III- Libro II del Decreto-ley 2811 de 1974 en cuanto a usos del agua y residuos líquidos y se dictan otras disposiciones.
- Resolución 0631 de 2015: Por la cual se establecen los parámetros y los valores límites máximos permisibles en los vertimientos puntuales a cuerpos de agua.
- Normas para el diseño, desarrollo y ejecución del proceso de tratamiento de aguas:
 - OSHA: Estándar de seguridad y salud ocupacional.
 - ASME (American Society Of Mechanical Engineers)
 - ISO (International Standard Organization); que pueden ser aplicados mediante la NTC-ISO (Norma técnica Colombiana), entre ellos se encuentran los siguientes:
 - ISO 9001: Sistemas de gestión de la calidad.
 - ISO 14001: Sistema de gestión ambiental.

4.2. Diagramas de proceso.

A continuación se presentan los diagramas que ilustran el proceso, los cuales presentan desde una visión global (diagrama de entradas y salidas) hasta una visión en detalle (diagrama de flujo del proceso).

4.2.1. Diagrama de entradas y salidas.

La Figura 4.1 presenta el diagrama de entradas y salidas, el cual ilustra el proceso con una visión general. En este se presentan las entradas del proceso, correspondientes a las materias primas y el efluente a tratar; así como las salidas, correspondientes al agua tratada y subproductos del proceso; además, se especifica el sistema que produce la transformación de las corrientes de entrada en las corrientes de salida (Turton *et al.*, 2009).

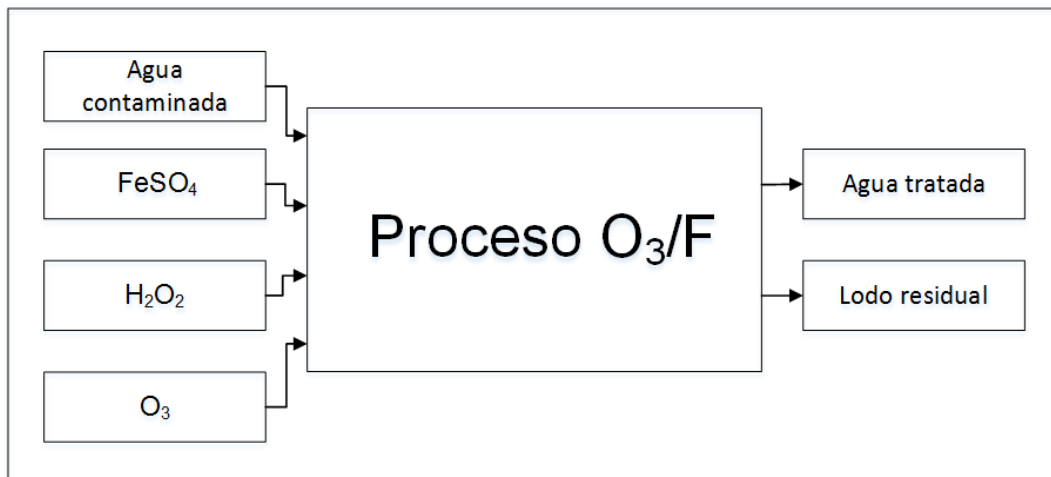


Figura 4.1. Diagrama de entradas y salidas del proceso O₃/F

4.2.2. Diagrama de bloques (BFD).

El diagrama de bloques ilustra las operaciones principales del proceso, las cuales se presentan mediante una serie de bloques, que representan las operaciones, que constan de uno o varios equipos. Este diagrama no describe a todos los detalles del proceso, solo proporciona la información más relevante del sistema, y simplifica los balances de materia y energía (Turton *et al.*, 2009). La Figura 4.2 presenta el BFD del proceso O₃/F, el cual fue elaborado según el estándar de la norma ISO 10628:97.

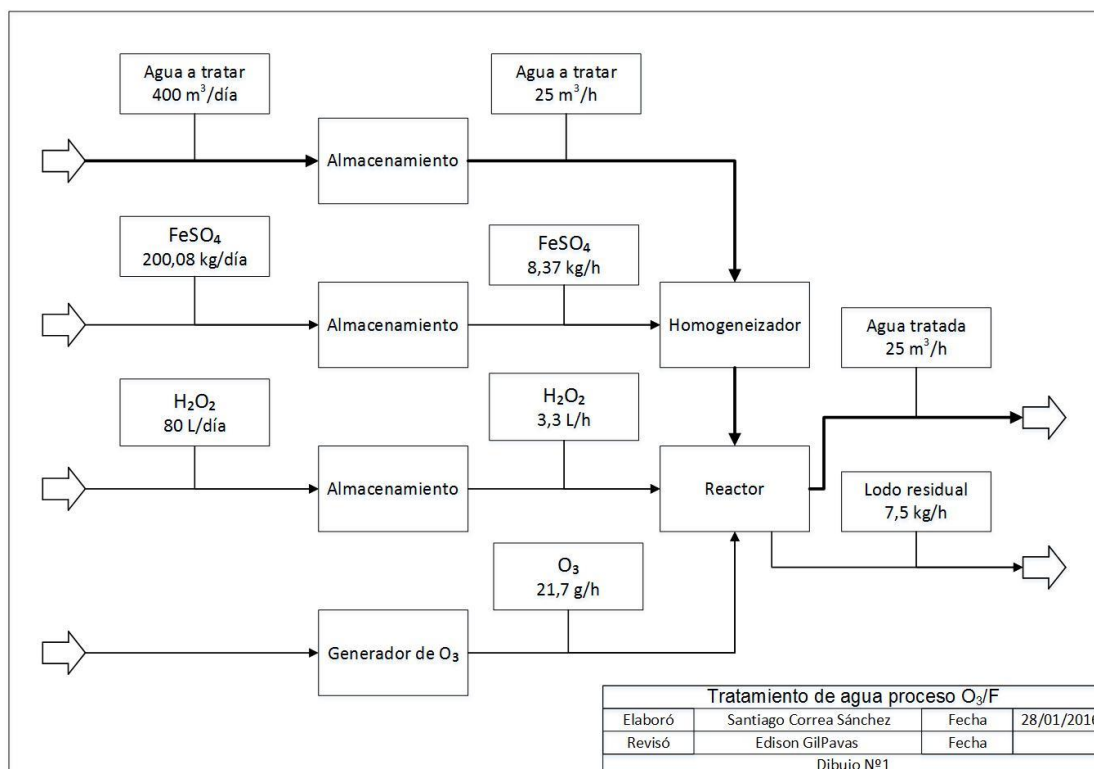


Figura 4.2. Diagrama de bloques del proceso O₃/F a escala industrial

4.2.3. Descripción del proceso.

El tiempo de trabajo total de la planta de tratamiento es de 24 horas por día; el proceso se lleva a cabo en batch, por lotes de 1,5 horas, comprendiendo 10 min de reacción, 20 minutos en reposo para la sedimentación de los lodos residuales, y 60 min restantes en las labores de separación del lodo y limpieza del sistema. La capacidad de la planta es 400 m³/día.

El agua residual de la planta textil es almacenada en el tanque T-100, hasta el momento de ser tratada. En el proceso O₃/F, se alimenta inicialmente 25 m³ del agua residual almacenada en el tanque T-100, por medio de la válvula controlada V-100, al mezclador M-100, donde es mezclado con FeSO₄ en solución; M-100 cuenta con un sensor de concentración que regula la adición de FeSO₄ mediante la válvula V-101 para mantener la concentración de 1,8 mM.

La mezcla es entonces alimentada al reactor R-100, en el cual se adiciona H_2O_2 del tanque T-102; y se burbujea O_3 generado a partir del aire mediante el generador de O_3 G-100; el reactor es agitado a 300 rpm durante el tiempo de reacción (10 minutos) y posteriormente a 60 rpm para permitir la sedimentación de los lodos residuales. Luego de 30 min de operación, el lodo es separado de R-100 por decantación a través de la válvula V-104 y se lleva a disposición final; el agua tratada es entonces retirada del tanque y puede ser vertida al sistema de alcantarillado público cumpliendo con los parámetros establecidos en la legislación ambiental.

4.2.4. Diagrama de flujo de proceso (PFD).

El diagrama de flujo de proceso (PFD) ilustra el proceso en detalle; especificando los equipos, operaciones, características de las corrientes y algunas condiciones de operación. Adicionalmente, presenta los lazos de control básicos, que dan cuenta de la estrategia de control utilizada para operar el proceso (Turton *et al.*, 2009). En la Figura 4.3, se muestra PFD del proceso O_3/F , el cual fue elaborado según el estándar de la norma ISO 10628:97.

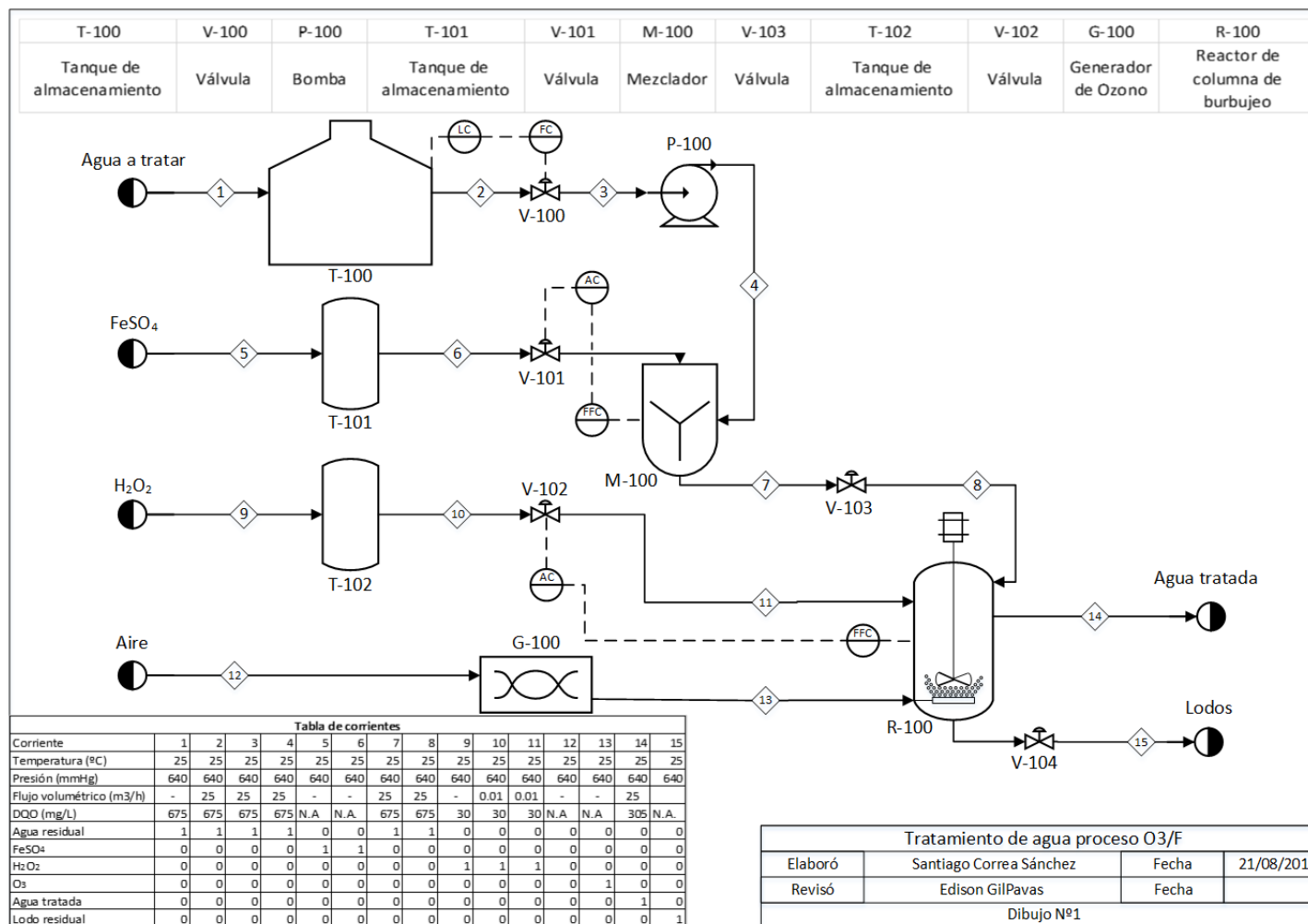


Figura 4.3. Diagrama de flujo de proceso O₃/F

4.3. ESPECIFICACIÓN DE EQUIPOS.

La tabla 4.2 presenta las características principales de los equipos seleccionados en la planta de tratamiento por el proceso O_3/F ; el dimensionamiento de los equipos se realizó utilizando las heurísticas propuestas por Walas, 2002; excepto el generador de O_3 , el cual fue escogido por catálogo del proveedor Quanju Technology. El material escogido es el polietileno de alta densidad reforzado con fibra de vidrio (PEAD), debido que a la utilización de agentes oxidantes en el proceso podría llevar a la corrosión de los equipos.

Tabla 4.2. Lista de especificación de equipos (planta de tratamiento Proceso O_3/F).

Tanque de almacenamiento	T-100	Tanque de almacenamiento	T-101
Material	PEAD	Material	PEAD
Diámetro (m)	4,3	Diámetro (m)	2,80
Largo (m)	8,6	Largo (m)	5,60
Volumen (m ³)	125	Volumen (m ³)	35

Tanque de almacenamiento	T-102	Bomba	P-100
Material	PEAD	Cabeza (m)	13
Diámetro (m)	0,78	Tipo	Centrífuga
Largo (m)	1,56	Potencia (kW)	9,51
Volumen (m ³)	1	Eficiencia (%)	75%

Mezclador	M-100	Agitador	R-100
Material	ss	Diámetro (m)	0,6654
Tipo	Tornillo	Tipo	Disco de 6 palas
Volumen (m ³)	67	Potencia (W)	4.7

Generador de O_3	G-100	Reactor de columna de burbujeo	R-100
Material	ss	Material	PEAD
Capacidad (g/h)	50	Diámetro (m)	1,99
Potencia (kW)	0,53	Largo (m)	9,98
Modelo	QJ-8010K 50G	Volumen (m ³)	31
Proveedor	Quanju Technology		

4.3.1. Dimensionamiento del reactor a escala industrial.

Para el diseño conceptual del proceso O₃/F a escala industrial se plantea el reactor con la misma configuración del reactor utilizado a escala de laboratorio. Este opera en batch, y se requiere una capacidad de 25 m³ de agua por lote, con un tiempo de operación de 30 min. El reactor consiste entonces en un tanque agitado, cilíndrico y con extremos cóncavos; y con una entrada para el burbujeo de O₃. El dimensionamiento del reactor se realizó mediante la ecuación (4.1):

$$V = \frac{\pi * D^2 * L}{4} \quad (4.1)$$

Donde V es igual a 25 m³ más el 25% correspondiente al margen de seguridad; para un volumen total de 31 m³. Se fija la relación L/D = 5, escogida según la heurística y se obtiene una longitud (L) de aproximadamente 9,9 m y un diámetro (D) de aproximadamente 1,9 m.

El agitador seleccionado fue un disco de 6 palas con un diámetro (Da) de 0,66 m; para garantizar la homogeneidad en la reacción, el flujo turbulento es deseable; por lo que se fija un numero de Reynolds (Re) = 10000, así, mediante la ecuación (4.2) se calcularon las revoluciones (N) necesarias en el reactor (Walas, 2012).

$$N = \frac{Re * \mu}{Da * \rho} \quad (4.2)$$

$$N = \frac{10000 * 0,01Pa * s}{\left((0,66m)^2 * \left(\frac{1000kg}{m^3} \right) \right)} = 0,2295rps = 13,7rpm$$

Así, se calculó la potencia necesaria para la agitación mediante las ecuaciones 4.3 y 4.4, en la cual se fijó un valor de Kt = 5,75 el cual es un valor adimensional reportado en tablas para el agitador seleccionado (Walas, 2012).

$$P (W) = Kt * Fr * N^5 * \rho \quad (4.3)$$

$$Fr = Da^2 * \frac{N}{g} \quad (4.4)$$

4.4. ANÁLISIS ECONÓMICO DEL PROYECTO.

El análisis económico del proyecto se hizo a una proyección de 20 años, incluye el costo de los equipos, costo de las materias primas, servicios industriales y mano de obra, que proporcionan una visión preliminar del costo total del montaje de la planta de tratamiento y su operación.

4.4.1. Costos de montaje de la planta de tratamiento.

La Tabla 4.3 presenta los costos (en dólares) de los equipos a ser utilizados para el montaje y su instalación; el costo en puerto (FOB) de los tanques, reactor, y bombas fue calculado según las heurísticas propuestas por McKetta & Cunningham, 1993 y Biegler *et al.*, 1997. Por otra parte, el costo del generador de O₃ fue consultado en catálogos del proveedor Quanju Technology. Así mismo, el costo de instalación fue calculado en función de la dimensión de los equipos según la heurística propuesta por Biegler *et al.*, 1997.

Tabla 4.3. Costos de equipos de la planta de tratamiento

Equipo	Costo libre a bordo (USD)	Costo de instalación (USD)
T-100	\$ 45.610,34	\$ 147.321,39
T-101	\$ 13.424,42	\$ 43.360,86
T-102	\$ 2.842,82	\$ 9.182,30
P-100	\$ 31.904,67	\$ 31.474,87
M-100	\$ 12.000,00	\$ -
R-100	\$ 180.339,61	\$ 207.110,02
G-100	\$ 583,75	\$ -

4.4.2. Costos de operación de la planta de tratamiento.

A continuación se presentan los costos de operación de la planta de tratamiento, los cuales incluyen el costo de la mano de obra, el consumo de servicios, costos asociados a insumos y energía eléctrica consumida por los equipos.

4.4.2.1. Costos de insumos.

Los insumos usados el proceso O₃/F son: FeSO₄ y H₂O₂. La Tabla 4.4 presenta los costos de estos reactivos según el consumo aproximado anual de cada uno.

Tabla 4.4. Costo anual de reactivos (USD)

Reactivo	Consumo anual (kg)	Costo Anual (USD)	
FeSO ₄	73.032,12	\$	4.381,9
H ₂ O ₂	32.412	\$	38.048

Así mismo, se calcularon los costos anuales por consumo de energía eléctrica de los equipos. Los equipos considerados son: P-100, R-100 y G-100. El consumo energético fue calculado mediante la ecuación 4.5 (Biegler *et al.*, 1997).

$$C_e = P * t * d \quad (4.5)$$

Donde:

- *C_e*: Consumo eléctrico anual (kW)
- *P*: Potencia consumida por el equipo (kWh)
- *t*: horas de trabajo por día (h/día)
- *d*: días de trabajo al año (días/año)

La Tabla 4.5 presenta los costos asociados al consumo de energía eléctrica; el costo de la energía en la locación de la planta es de 474,2 pesos colombianos por kWh.

Tabla 4.5. Costos asociados al consumo energético de los equipos.

Equipo	Consumo (kW)	Costo anual (COP/año)	
P-100	27.776,59733	\$	13.171.662,46
R-100	17,8460327	\$	8.462,59
G-100	876	\$	415.399,20
Total	28.670,44337	\$	13.595.524,24

4.4.2.2. Costos de mano de obra.

Para la operación de la planta es necesario contar con 2 operarios por cada turno de 8 horas; esto fue calculado en función del número de equipos de proceso, mediante la ecuación 4.6 (Turton *et al.*, 2009).

$$N_{OL} = (6,3 + 0,23 * Nnp)^{0,5} \quad (4.6)$$

$$N_{OL} = (6,3 + 0,23 * 3)^{0,5} = 2,04 \approx 2$$

Donde:

- *Nnp: equipos utilizados en el proceso (incluye únicamente reactores, compresores, bombas e intercambiadores)*
- *N_{OL}: Numero de operarios requeridos por turno para la operación de la planta.*

Ahora bien, considerando que se necesita cubrir 3 turnos de 8 horas, y que los operarios trabajan 50 semanas al año y 6 días a la semana; se calculó el número de operarios necesarios para operar la planta durante un año mediante las ecuaciones 4.7 a 4.10 (Turton *et al.*, 2009); de manera que la mano de obra de operación es de 8 operarios.

$$3 \left(\frac{\text{Turnos}}{\text{día}} \right) * 365 \left(\frac{\text{días}}{\text{año}} \right) = 1095 \left(\frac{\text{Turnos}}{\text{año}} \right) \quad (4.7)$$

$$6 \left(\frac{\text{turnos}}{\text{semana} * \text{operario}} \right) * 50 \left(\frac{\text{semanas}}{\text{año}} \right) = 300 \left(\frac{\text{turnos}}{\text{año} * \text{operario}} \right) \quad (4.8)$$

$$\frac{1095 \left(\frac{\text{Turnos}}{\text{año}} \right)}{300 \left(\frac{\text{Turnos}}{\text{año} * \text{operario}} \right)} = 3,65 \text{ operarios} \quad (4.9)$$

$$3,65 \text{ operarios} * N_{OL} = 7,4 \text{ operarios} \approx 8 \text{ operarios}$$

La Tabla 4.6 presenta el costo asociado al pago de cada operario; el cálculo se hizo de acuerdo al salario mínimo legal Colombiano para el año 2016; en total por las ocho personas se tiene un costo de 97'600.211 de pesos colombianos anuales.

Tabla 4.6. Costos asociados al pago a los operarios

Concepto	Valor (COP)
Salario mínimo	\$ 689.454,00
Auxilio de transporte (12%)	\$ 82.734,48
Pensiones (12%)	\$ 82.734,48
Salud (8,5%)	\$ 58.603,59
Riesgos Profesionales (2,4%)	\$ 17.236,35
Prima de servicios (8,33%)	\$ 57.224,68
Vacaciones remuneradas (4,16%)	\$ 28.681,29
Total Anual	\$ 12.200.026,42

4.4.3. Ingresos totales del proyecto.

Al no ser un proyecto de producción en el sector real, los ingresos del proyecto están dados por el ahorro que el proyecto representa debido a la disminución en el pago de la tasa retributiva apoyada en el decreto 3930 de 2010; la cual se cobra en términos de la DBO₅; la ecuación 4.11 presenta el cálculo de los ingresos generados por el proyecto en términos de la tasa retributiva, según lo presentado en el decreto 2667 de 2012 (Ministerio de Medio Ambiente y Desarrollo Sostenible); el cual es de 340 USD anuales.

$$Atr = (DBO5i - DBO5f) * Q * Tm * Fr$$

$$Atr = \frac{(0,092 - 0,07)kg}{m^3} * \frac{1460000m^3}{año} * \frac{138COP}{kg} * 2,74 = 1.160.420 \frac{COP}{año} \quad (4.11)$$

Donde:

- *Atr: Ahorro en tasa retributiva COP.*
- *DBO_{5i}: DBO₅ del efluente sin tratamiento (kg/m³).*
- *DBO_{5f}: DBO₅ del efluente tratado (kg/m³).*
- *Q: Caudal tratado(m³/año)*
- *Tm: Tasa retributiva (COP/kgDBO₅)*

Adicionalmente, este tipo de procesos puede generar otras ganancias económicas, debido al ahorro generado si el agua tratada mediante este proceso es recirculada o reutilizada en otras actividades para las cuales sea adecuada según los estándares de calidad requeridos.

Por otra parte, durante los últimos años, los grupos de interés de las empresas han generado presión para que éstas adquieran responsabilidad social empresarial (RSE), que incluye la protección del medio ambiente; en este orden de ideas, implementar procesos para la disminución de impacto ambiental genera ganancias no monetarias, debido a que permite sumarse a iniciativas globales y estándares internacionales, que tienen un impacto positivo sobre la imagen corporativa al divulgar las buenas prácticas de la empresa, no solo frente a los clientes, si no también frente a los proveedores, entidades gubernamentales y demás grupos de interés.

4.4.4. Flujo de Caja.

La tabla 4.7. presenta el flujo de caja del proyecto, el cual fue elaborado considerando todos los costos e ingresos calculados previamente; el flujo de caja fue elaborado según la metodología propuesta por Turton et al., 2009.

Tabla 4.7. Flujo de caja del proyecto en USD

Año	Inversión	Ingresos	Costo Operacional	Flujo de Caja	Flujo de caja en valor presente	Flujo de Caja Acumulado
0	-682.706,18	-	-	-682.706,18	-682.706,18	-682.706,18
1	-135.175,82	-	-	-135.175,82	-117.544,19	-800.250,37
2	-	340,00	-78.220,48	-146.151,09	-110.511,22	-910.761,60
3	-	340,00	-78.220,48	-146.151,09	-96.096,72	-1.006.858,31
4	-	340,00	-78.220,48	-146.151,09	-83.562,36	-1.090.420,68
5	-	340,00	-78.220,48	-146.151,09	-72.662,92	-1.163.083,60
6	-	340,00	-78.220,48	-146.151,09	-63.185,15	-1.226.268,75
7	-	340,00	-78.220,48	-146.151,09	-54.943,61	-1.281.212,36
8	-	340,00	-78.220,48	-146.151,09	-47.777,05	-1.328.989,41
9	-	340,00	-78.220,48	-146.151,09	-41.545,26	-1.370.534,67
10	-	340,00	-78.220,48	-146.151,09	-36.126,32	-1.406.660,99
11	-	340,00	-78.220,48	-146.151,09	-31.414,19	-1.438.075,18
12	-	340,00	-78.220,48	-77.880,48	-14.556,42	-1.452.631,59
13		340,00	-78.220,48	-77.880,48	-12.657,75	-1.465.289,35
14		340,00	-78.220,48	-77.880,48	-11.006,74	-1.476.296,09
15		340,00	-78.220,48	-77.880,48	-9.571,08	-1.485.867,17
16		340,00	-78.220,48	-77.880,48	-8.322,68	-1.494.189,85
17		340,00	-78.220,48	-77.880,48	-7.237,11	-1.501.426,96
18		340,00	-78.220,48	-77.880,48	-6.293,14	-1.507.720,11
19		340,00	-78.220,48	-77.880,48	-5.472,30	-1.513.192,40
20		340,00	-78.220,48	-9.609,86	-587,17	-1.513.779,57

El valor presente neto (VPN) calculado para el proyecto es de - 1'316.330 USD, un valor presente neto negativo da cuenta de la no generación de ganancia económica en el proyecto, lo cual se debe a que los ingresos generados son muy bajos a comparación de los costos de operación; sin embargo, este es el comportamiento económico general de una planta de tratamiento de aguas residuales industriales.

Por otra parte, el tratamiento de 1 m³ tiene un costo de 0,5 USD; como punto de comparación se tiene el proceso de tratamiento de EPM, cuyo proceso tiene un

costo de aproximadamente 1,13 USD/m³, por lo que se puede concluir que el proceso es viable en comparación; no obstante, se han reportado procesos de oxidación avanzada con una degradación superior sobre aguas residuales de la industria textil (Kos *et al.*, 2010; GilPavas *et al.*, 2012; Punzi *et al.*, 2012).

Es importante resaltar que aunque este tipo de procesos no generan ganancias directas, son importantes para la industria puesto que el cumplimiento de la legislación ambiental evitaría sanciones que podrían incluso implicar cierres de la planta.

4.5. CONCLUSIONES.

Basados en diseño conceptual y análisis económico del proyecto se concluye que la implementación del proceso O₃/F es inviable económicamente; sin embargo, este es el caso general de las plantas de tratamiento, y no se puede tener la viabilidad económica como un criterio decisivo, debido a que se necesita la aplicación de este tipo de procesos aun cuando no son generadores directos de ganancia. El proceso O₃/F logra una degradación de DQO suficiente para que el efluente sea descargable al sistema de alcantarillado público sin incurrir en sanciones legales. Por otra parte, este tipo de procesos mejoran en viabilidad cuando se tienen volúmenes más altos de agua.

La legislación ambiental debe ser más estricta para que las empresas incluyan como prioridad hacer este tipo de inversión. Además, una tasa retributiva cobrada en relación a la DBO₅ no contribuye realmente a que este tipo de proyectos sean atractivos desde el punto de vista económico, ya que, como se pudo observar, el cambio en la DBO₅ no es lo suficientemente alto para generar un ahorro significativo; mientras que sí se logra generar un cambio considerable en la DQO, y se aumenta la biodegradabilidad del proceso.

El vertimiento de sustancias químicas a los efluentes por parte de la industria contribuye de manera significativa a la degradación en la calidad del agua, y en consecuencia, a la disminución en su disponibilidad; la problemática de la disminución en la disponibilidad de agua y contaminación de fuentes hídricas es de alta preocupación a nivel mundial, debido a que genera impactos negativos sobre los ecosistemas, la producción de alimentos, la economía, la calidad de

vida y salubridad de diversas poblaciones, entre otros. Es por esto que tanto los gobiernos como los sectores industriales, deben sumarse a las iniciativas globales para la generación de políticas y programas de impacto, al respecto del cuidado y preservación de este recurso.

4.6. BIBLIOGRAFÍA.

Biegler, L. T., Grossman, I. E., & Westerberg, A. W. (1997). *Systematic Methods of Chemical Process Design* (pp. 110–141).

GilPavas, E., Dobrosz-Gómez, I., & Gómez-García, M. Á. (2012). Decolorization and mineralization of Diarylide Yellow 12 (PY12) by photo-Fenton process: The Response Surface Methodology as the optimization tool. *Water Science and Technology*, 65, 1795–1800.

Kos, L., Michalska, K., & Perkowski, J. (2010). Textile wastewater treatment by the fenton method. *Fibres and Textiles in Eastern Europe*, 81(4), 105–109.

McKetta, J. J., & Cunningham, W. A. (1993). *Encyclopedia of chemical processing and design*. New York: Marcel Dekker Inc.

Punzi, M., Mattiasson, B., & Jonstrup, M. (2012). Treatment of synthetic textile wastewater by homogeneous and heterogeneous photo-Fenton oxidation. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 248, 30–35.

Turton, R., Bailie, R. C., Whiting, W. B., Shaeiwitz, J. A., & Bhattacharyya, D. (2009). *Analysis, Synthesis, and Design of Chemical Processes*.

Walas, S. M. (2012). *Chemical process equipment: Selection and Design* (3rd ed.). Oxford: Elsevier Inc.

5. CONCLUSIONES GENERALES Y RECOMENDACIONES.

5.1. CONCLUSIONES.

El proceso O_3/F puede ser aplicado en el tratamiento de aguas residuales de la industria textil para el cumplimiento de la legislación ambiental Colombiana de vertimientos. A continuación se presentan las conclusiones logradas a partir de los resultados de la investigación:

1. Con base en el análisis estadístico del diseño de experimentos factorial fraccionado, se concluyó que los parámetros con mayor efecto sobre el %DDQO en el proceso O_3/F fueron la concentración de Fe^{2+} y el pH.
2. Las condiciones óptimas de las variables de proceso fueron: concentración de Fe^{2+} de 1,8 mM, pH ajustado a 6,8 y un flujo de O_3 de 870,9 mg/(L-h), fijando la dosis de H_2O_2 al 30% a 0,2 mL/L; las cuales fueron determinadas mediante el modelo de superficie de respuesta, generado a partir del análisis estadístico de los resultados del diseño de experimentos Box-Behnken.
3. A partir de las cinéticas de degradación se encontró una estabilización de la reacción aproximadamente a los 10 minutos del proceso, tiempo en el cual se había consumido el 99% de la dosis inicial de Fe^{2+} . Durante los ensayos, se observó un proceso de coagulación que ocurre junto con la reacción Fenton, este fenómeno es atribuido a la oxidación del Fe^{2+} a Fe^{3+} , que es un agente coagulante, ocasionando la formación de lodos residuales y el rápido agotamiento del hierro en solución. Por esto, se concluyó que el proceso puede ser entendido como un proceso de coagulación y pre oxidación química, que supera la DDQO lograda con otros procesos de coagulación.
4. Al comparar la cinética de degradación del proceso O_3/F con las de otros procesos similares (Fenton, Coagulación/F, Coagulación/ O_3/F) se encontró que todos remueven aproximadamente el 100% de la coloración de la muestra. Además, que existen diferencias poco significativas entre los procesos O_3/F y Fenton a $pH = 3$, debido a que ambos alcanzan %DDQO cercanos al 65%; sin embargo, el proceso Fenton requiere de mayores cantidades de reactivos para el ajuste de pH, por lo

que resulta menos viable económicamente. Por otra parte, tanto el proceso de Coagulación/F como el de Coagulación/O₃/F alcanzan %DDQO aproximadamente 70%; sin embargo, la reacción ocurrió a una velocidad baja y toma un tiempo de reacción de 1.5 horas, que implicaría el uso de equipos industriales de mayores dimensiones que los requeridos con el proceso O₃/F (10 minutos de reacción). Debido a lo anterior, se concluyó que el proceso O₃/F es el más viable técnica y económicamente y suficiente para el cumplimiento de la norma Colombiana de vertimientos.

5. Según los resultados del análisis económico, se encontró que la implementación de este proyecto presenta un flujo de caja negativo, debido a que las ganancias directas que se generan no son significativas; en este orden de ideas, se asocia al proceso un costo de tratamiento de 0,5 USD/m³ que debe ser asumido por la empresa. Sin embargo, este es el caso general para el flujo de caja de este tipo de proyectos; se concluye entonces que el beneficio real de la implementación del proceso en la industria es el cumplimiento de la legislación ambiental, mediante el cual se logra evitar sanciones que pueden ir desde el pago de multas hasta el cierre de la planta; en consecuencia, para que este tipo de proceso llegue a ser implementado en el sector real, es necesario que los gobiernos intervengan con legislaciones ambientales más estrictas, que permitan que la inversión en este tipo de proyectos sea más necesaria para la industrial.

5.2. RECOMENDACIONES.

Los resultados experimentales mostraron que el proceso O_3/F en condiciones óptimas alcanza una DDQO de aproximadamente 65% sobre esta muestra de agua residual. Sin embargo, las cinéticas con coagulación previa y reinyección mostraron que al hacer coagulación previa existen cambios en el comportamiento de las variables de proceso; esto genera la necesidad de evaluar, en proyectos futuros, otros procesos acoplados a O_3 como Coagulación/ O_3/F o Coagulación/ O_3/FF , optimizando sus variables de proceso, debido a que es posible que exista un efecto mayor por parte del O_3 . Así mismo, se recomienda evaluar procesos acoplados a O_3 sobre muestras de composición diferente.